Série A, n° 4403
N° d'ordre
5252

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard GAUDREAU

1re THÈSE. — Recherches sur le fluorure de zirconium et quelques-uns de ses dérivés.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

3 MAR 1965

Soutenues le 1965 devant la Commission d'examen.

MM. CHRETIEN *Président.*
KASTLER, BOUISSIÈRES } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
55, quai des Grands-Augustins

1965

ÉRIE A, N° 4403
N° D'ORDRE
5252

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard GAUDREAU

1re **THÈSE.** — RECHERCHES SUR LE FLUORURE DE ZIRCONIUM ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1965 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*
KASTLER, BOUISSIÈRES } *Examinateurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & Cie, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
55, quai des Grands-Augustins
—
1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.
WYART.....	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie Végétale (Orsay).
AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).
CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN.....	T	Biologie Animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
DRACH.....	T	Zoologie.
KASTLER.....	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S. P. C. N.) et Sédimentologie (Orsay).
GAUTHERET.....	T	Biologie Végétale (P. C. B.).
LUCAS R.....	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.....	T	Biologie cellulaire.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.
MORAND.....	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET.....	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHHORN.....	T	Botanique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie Végétale (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS.....	T	Chimie Physique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER.....	T	Biologie Générale (Orsay).
GRIVET.....	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN.....	T	Mécanique Générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.
QUELET.....	T	Chimie organique.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.
JUNG.....	T	Géologie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN.....	T	Chimie Organique et structure.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES.....	T	Théories Physiques.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART.....	T	Minéralogie et Cristallographie.
J. P. MATHIEU.....	T	Physique (Optique).
COUTEAUX.....	T	Cytologie.
MAY.....	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER.....	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST.....	T	Physiologie comparée.
FORTET.....	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie Végétale.
MALAVARD.....	T	Aviation (Technique Aéronaut.).
BRELOT.....	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT.....	T	Synthèse organique.
BÉNARD.....	T	Chimie Minérale.
BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ.....	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie Végétale appliquée.
MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD.....	T	Botanique.
Mlle LE BRETON...	T	Physiologie de la Nutrition.
LELONG.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
DEVILLERS.....	T	Anatomie et Histologie comparée.
EHRESMANN.....	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON.....	T	Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M. G. P.).
PISOT.....	T	Technique Mathématique de la Physique.
ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
TERMIER.....	T	Géologie générale.
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
LENNUIER.....	T	Physique (M. G. P.).
RIZET.....	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT....	T	Physique théorique.
DIXMIER.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY.....	T	Chimie générale.
AIGRAIN.....	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET.....	T	Chimie systématique.
M. LÉVY.....	T	Physique théorique des Hautes Énergies (Orsay).
Mme CHAIX.....	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX.....	T	Chimie (M. P. C.).
BRUN.....	T	Mécanique théorique des fluides.
LEDERER.....	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL.....	T	Mathématiques (Agrégation).
Mme LELONG.....	T	Mathématiques II (E. N. S.).
BELLAIR.....	T	Géologie (S. P. C. N.).

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie Végétale (Orsay).
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie Végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des Êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique Nucléaire et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie Physico-chimique (Orsay)
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biologie Végét. S. P. C. N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématique Générale (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Études des Mol. complexes.
LENDER	T	Biologie Animale (S. P. C. N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physicochimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie Animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Écologie Végétale (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M. P. C. (Orsay).
CHATELET M.	T	Chimie (P. C. B.).
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S. P. C. N.).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du Globe.
FRANC	T	Biologie Animale (P. C. B.).
SCHNELL	T	Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	T	Physiologie Végétale.
ACHER	T	Chimie Biologique.
BAUDOIN		Biologie animale (P. C. B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S. P. C. N.).
BLAMONT	T	Géophysique-Ionosphère.
BOURREAU	T	Botanique.
CURIE D.		Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie Végétale.
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN	T	Physique (S. P. C. N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S. P. C. N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique Analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique Physique et Expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des Métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique P. C. B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABŒUF	T	Physiologie Animale (Orsay).
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie Animale (P. C. B.).
JULLIEN J.	T	Chimie S. P. C. N. (Orsay).
MALGRANGE	T	Technique Mathématique de la Physique (Orsay).
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique E. N. S. (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathématiques E. N. S. féminines.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELÈS		Physique (S. P. C. N.).
AMAT	T	Physique (P. C. B.).
AUBOIN	T	Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique Nucléaire et radioactivité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M. P. C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique M. G. P. (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique Propéd.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie (S. P. C. N.).
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVES		Biologie végétale (P. C. B.).
GUILBERT		Physique (C. U. S. Orléans).
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie (P. C. B.).
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides.
ROUBINE	T	Électronique.
SILBER	T	Chimie (P. C. B.).
UEBERSFELD	T	Électronique.
YVON	T	Théories Physiques.
HERVÉ	T	Mathématiques.
NÉRON	T	Mathématiques M. P. C. (Orsay).
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY		Physique (M. P. C.).
LE CORRE	T	Électricité.

DELCROIX.....	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN.....		Physique théorique des Hautes-Énergies (Orsay).
LEHMANN.....	T	Physique expér. des Hautes-Énergies (Orsay).
NATAF.....	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
ÉCHALIER.....		Biologie animale (P. C. B.).
BARRAUD.....		Physiologie cellulaire.
LIORET.....		Physiologie végétale (Orsay).
DARS.....		Géologie struct. et Géologie appl.
CAMEFORT.....	T	Botanique (Agrégation).
VICHNIEWSKY.....	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIÈRE.....		Électronique (Orsay).
ARNOUS.....	T	Physique théorique.
TATIBOUET.....		Chimie (C. S. U. Orléans).
MALLIAVIN.....	T	Mathématique propéd. (Orsay).
GAUDEMAR.....		Chimie propédeutique.
PEREZ Y JORBA....		Physique expér. des Hautes Énergies (Orsay).
DAVID.....	T	Chimie (Agrégation) (Orsay).
BROUSSE.....	T	Mécanique théorique.

Secrétaire général..... R. POULLAIN

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0035

A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur André Chrétien.

Je prie mon Maître de trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'il m'a toujours prodigués et pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner.

M. le Professeur Kastler, membre de l'Institut, et M. le Professeur Bouissières m'ont fait le grand honneur de faire partie du jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude.

Ma reconnaissance s'adresse également à M. le Professeur Paris qui a bien voulu parrainer mes recherches.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il a bien voulu m'apporter.

Ce travail n'a pu être mené à bien que grâce à l'assistance technique de M. Erb et du personnel du laboratoire. Je les en remercie vivement.

Enfin, que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de ma chaleureuse sympathie.

Recherches sur le fluorure de zirconium et quelques-uns de ses dérivés (1)

par

Bernard GAUDREAU,

Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne
(Professeur A. Chrétien).

INTRODUCTION.

La Chimie des composés fluorés du zirconium date d'environ un siècle. En 1857, pour la première fois, Sainte-Claire Deville [1] isolait le fluorure de zirconium par action, au « rouge blanc », du gaz chlorhydrique sur un mélange de zircon et de fluorure de calcium, puis condensation des vapeurs sur les parties froides de l'appareil. Ce fluorure était dénommé « sesquifluorure de zirconium » pour être en accord avec les travaux de Berzélius [2] sur les « sels doubles » de fluorure de zirconium et de fluorure de potassium. En 1860, Marignac [3] formulait ZrF_2, le fluorure de zirconium préparé par chauffage de la zircone avec un excès de « fluorhydrate de fluorure ammonique ». Il décrivait les cristaux de zirconium hepta- et hexafluorures d'ammonium, obtenus à partir de mélanges en proportions variables de fluorure d'ammonium en solution aqueuse et de fluorure de zirconium en solution fluorhydrique, et formulés par erreur $3NH_4F.2ZrF_2$ et $NH_4F.ZrF_2$. Cet auteur isolait le trihydrate de fluorure de zirconium par évaporation lente d'une solution fluorhydrique de fluorure de zirconium.

Les recherches dans ce domaine se sont succédé depuis. Chauvenet [4] a préparé l'oxydifluorure $ZrOF_2$ en 1920.

Le nombre des publications sur ce sujet a considérablement augmenté à partir de 1950. Les travaux ont souvent été effectués dans des labo-

(1) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

ratoires dépendant d'organismes nucléaires. L'obtention du zirconium métal et l'attaque des gaines, en zirconium ou en alliage « zircaloy », des barreaux d'uranium en étaient l'objet dominant.

Nos recherches concernent quatre sujets :

— zirconium-fluorures d'ammonium;
— variétés allotropiques du fluorure de zirconium;
— hydrates et fluorhydrates de fluorure de zirconium;
— oxyfluorures de zirconium.

GÉNÉRALITÉS.

Appareil.

Il comporte un tube laboratoire, muni éventuellement d'un réfrigérant axial pour condenser les vapeurs dégagées, le tout en nickel. Le tube est chauffé par un four électrique à deux enroulements de nichrome, thermorégulé à $\pm$ 5°C près. La température est repérée par un thermocouple placé contre la paroi extérieure du tube laboratoire et protégé par une gaine en silice. La température à l'intérieur du tube est déterminée à l'aide d'abaques, en fonction de la température indiquée et de la présence éventuelle d'une paroi froide.

Les canalisations pour les gaz fluorés sont en cuivre ou en nickel Les barboteurs en contact avec ces gaz sont en polychloretrifluoréthylène translucide (« KEL-F » ou « hostaflon ») et en cuivre.

Le tube laboratoire, les barboteurs et les canalisations sont reliés par des raccords de laiton. Des joints de polytétrafluoréthylène (« téflon » ou « gaflon ») assurent l'étanchéité. Les extrémités du tube laboratoire sont refroidies extérieurement par des serpentins de plomb parcourus par un courant d'eau. Des nacelles de nickel ou de platine sont, sauf indication contraire, employées indifféremment.

Au début de chaque expérience, l'appareil est balayé pendant 30 mn par un courant d'azote (100 ml/mn) purifié par passage sur du cuivre à 600°C, du sulfate de calcium (« driérite »), puis de l'anhydride phosphorique.

Produits de départ.

Les fluorures d'ammonium $NH_4F.HF$ et NH_4F, l'acide fluorhydrique — solution aqueuse à 40 % — sont des produits purs pour analyses « Prolabo » ou « Merck ». Le fluorure d'hydrogène anhydre est le produit « type purifié pour fluor » de la Société d'Électrochimie et d'Électrométallurgie d'Ugine. Le fluor gazeux a d'abord été préparé au laboratoire [5]. Par la suite, la Société d'Ugine nous a livré du fluor comprimé.

Le zirconium « Kroll », pulvérulent, seul disponible au début de ce travail, contient 4 % d'impuretés, notamment : Hf, 2,4; Fe, 0,2; Al, 0,05. Du zirconium déhafnié en plaque et du « Van Arkel » en barreaux ont ensuite été utilisés (2).

Nous avons employé trois qualités de zircone :

— une « impure », monoclinique, est fournie par attaque du zirconium « Kroll » par l'acide fluorhydrique 40 %, évaporation de l'excès d'acide, reprise du résidu par l'acide sulfurique à l'ébullition, concentration et calcination à 900°C;

— une autre « pure », monoclinique, obtenue par chauffage à 700°C durant 15 h, de l'oxychlorure $ZrOCl_2.8H_2O$ pur pour analyses « Merck », recristallisé trois fois dans un mélange eau-acide chlorhydrique-acétone [6];

— une troisième, qui ne nous a pas donné de spectre de diffraction X, contenant environ 5 % d'eau, hygroscopique, très réactive, obtenue par dissolution de l'oxychlorure dans l'eau, précipitation par l'ammoniaque, filtration, lavage et séchage du précipité pendant plusieurs jours à 200°C. Dans la suite de ce Mémoire nous la dénommerons « zircone amorphe ».

Analyses chimiques.

— L'azote est déterminé par acidimétrie de la solution d'ammoniaque obtenue par distillation en présence de soude.

— Le zirconium est dosé par gravimétrie sous forme de ZrO_2 : élimination du fluor par l'acide sulfurique à l'ébullition (pour détruire ou éviter la formation de ZrF_4 sublimable) concentration et calcination à 1000°C. Fe, Al et Ga donnent dans les mêmes conditions Fe_2O_3, Al_2O_3 et Ga_2O_3.

— L'eau et l'oxygène sont obtenus par différence.

— Le fluor est séparé du zirconium et dosé par deux méthodes :

1° *Distillation de l'acide silicifluorhydrique.* — La méthode de Willard et Winter ([7], [8]) est adaptée pour permettre le dosage du fluor dans des composés très stables. L'échantillon est chauffé en milieu phosphorique avec des billes de verre et l'azéotrope H_2SiF_6—H_2O est entraîné par un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Deux distillations sont simultanément effectuées dans un appareil comprenant trois ballons en pyrex :

— le premier est un générateur de vapeur d'eau;

— le second contient l'échantillon et de l'acide phosphorique concentré (température d'ébullition : 300°C) chauffé à 300-350°C. Il reçoit par

(2) Nous remercions vivement la Société d'Électrochimie et d'Électrométallurgie d'Ugine et la Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil de nous les avoir fournis aimablement.

un tube plongeur la vapeur d'eau qui entraîne l'azéotrope H_2SiF_6— H_2O et un peu d'acide phosphorique. Ces vapeurs traversent une colonne Vigreux et sont condensées dans un réfrigérant. La solution obtenue s'écoule par un tube plongeur dans le troisième ballon;

— Le troisième ballon contient de l'acide perchlorique à 65 % à 135-140°C. Le mélange H_2SiF_6—H_2O distille, traverse une colonne Vigreux, est condensé puis reçu dans de la soude diluée.

Pour une prise d'essai de 20 mg de fluor environ, 400 ml sont distillés en 1 h 30 mn, puis le fluor est dosé par gravimétrie comme chlorofluorure de plomb PbClF ([9], [10], [11]).

Le fluor est ainsi déterminé avec une erreur de 1 % environ par défaut.

2° *Pyrohydrolyse.* — L'échantillon est décomposé dans un appareil en nickel, par un courant de vapeur d'eau à 1000°C. La solution fluorhydrique, recueillie après condensation, est dosée par pH-métrie. La courbe obtenue montre une anomalie due à la présence de nickel en faible quantité. Les auteurs ([12], [13], [14]) ont généralement opéré dans du platine et ne mentionnent pas cette perturbation.

Pour éviter les projections solides, la vapeur d'eau n'est admise qu'à partir de 120°C. Pour un échantillon contenant 200 mg de fluor on distille 500 ml environ. La courbe (*fig.* 1), représentant la variation de pH

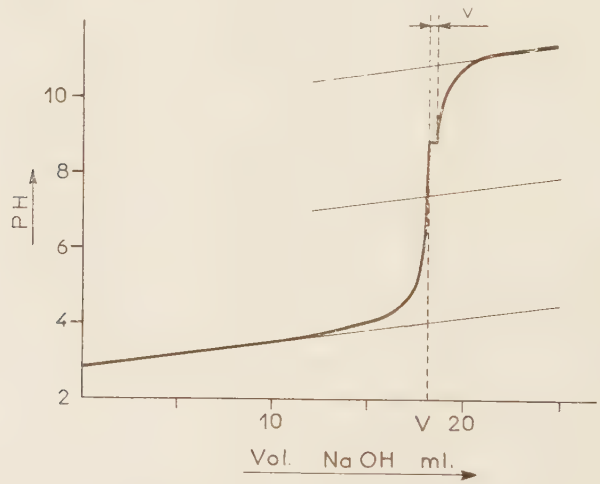

Fig. 1. — Dosage du fluor par pyrohydrolyse et pH-métrie.

en fonction du volume de soude 0,6 N ajouté au distillat, montre un premier saut pour un volume V; il correspond à la neutralisation de l'acide fluorhydrique libre. Le palier, à pH 8,8, de longueur v, est bien marqué à condition d'ajouter lentement la soude dans cette zone de pH : une goutte par 5 mn. Ce palier correspond à la précipitation d'hydroxyde

de nickel hydraté. Le précipité, verdâtre, calciné à 800°C donne en effet NiO, identifié par diffraction X.

La masse de fluor, calculée à partir du volume V de soude, correspond à 98 % environ de celle de l'échantillon. Le volume $(V + v)$ correspond à la totalité du fluor à $\pm$ 0,5 % près.

Après avoir été déterminé par alcalimétrie, le fluor du distillat est éventuellement dosé par gravimétrie comme PbClF. On trouve ainsi 99 %, au moins, du fluor en jeu.

Remarques. — Le titre initial en zirconium, de l'échantillon pyrolysé sous courant de vapeur d'eau, est déduit de la masse de zircone résiduelle, après calcination à l'air vers 1000°C, avec une erreur par défaut inférieure à 2 %. Les pertes sont dues à des projections durant la pyrohydrolyse.

— La pyrohydrolyse des zirconium-fluorures d'ammonium dégage, en plus de HF, du fluorure d'ammonium qui est entraîné par la vapeur d'eau. Le premier saut de pH de la courbe 1 (*fig.* 2) correspond à l'acide fluorhydrique en excès par rapport aux ions NH_4^+. L'erreur, par défaut, est inférieure à 3 %. Le deuxième saut n'est pas net, il correspond à la totalité des ions F^-.

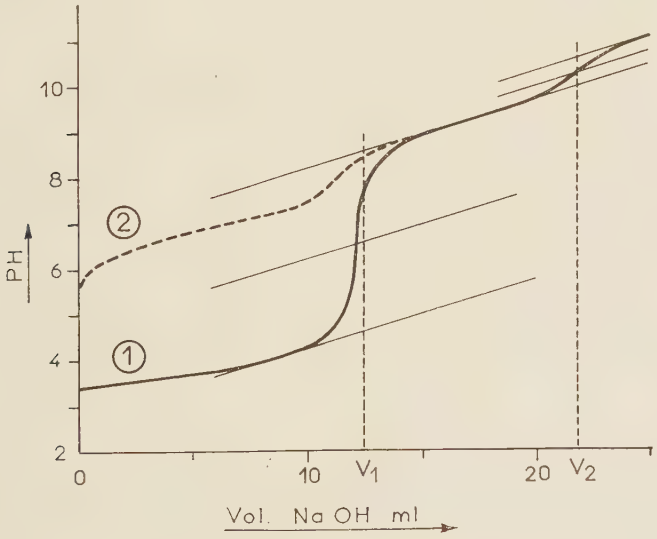

Fig. 2. — Dosage du fluor de $ZrF_4.3NH_4F$.

1, pH-métrie du distillat obtenu par pyrohydrolyse;

2, pH-métrie de la solution obtenue en dissolvant le même échantillon dans le même volume d'eau.

V_1, volume théorique de NaOH correspondant à 4 F^-;
V_2, » » » 7 F^-.

Thermogravimétrie.

Elle est réalisée dans une balance Adamel sous courant gazeux — 100 ml/mn, sauf indication contraire — d'azote ou d'argon, désoxygénés et secs, avec élévation linéaire de la température. A chaque irrégularité de la courbe, le produit correspondant est analysé.

Radiocristallographie.

Les spectres de diffraction X sont obtenus avec le montage Seeman-Bohlin, symétrique, par transmission. La radiation K_α du cuivre, isolée par un monochromateur à cristal courbe, est utilisée. L'échantillon pulvérulent est enfermé, entre deux feuilles minces de polyéthylène scellées à la flamme sur leur pourtour, ou entre deux rubans adhésifs (« scotch », « durex »).

Densité.

Elle est déterminée avec des pycnomètres à thermomètre de 5 ou 10 ml; le xylène conservé sur sodium puis distillé est le liquide de référence. L'échantillon pulvérulent recouvert de xylène est dégazé sous vide (0,2 mm de mercure environ). Le niveau du xylène est amené au repère dans un thermostat à 24°C.

I. — ZIRCONIUM-FLUORURES D'AMMONIUM [15].

Marignac [3] a préparé le fluorure de zirconium par chauffage d'un mélange de zircone et de $NH_4F.HF$, préparation réalisée dernièrement à l'échelle semi-industrielle [16]. Différents auteurs ([3], [17], [18]) ont obtenu les zirconium-hepta, hexa et pentafluorure d'ammonium, par addition d'une solution aqueuse de fluorure d'ammonium à une solution légèrement fluorhydrique de fluorure de zirconium. Dans le but de préciser quelques propriétés de ces trois composés et de tenter d'isoler des intermédiaires, nous avons étudié : l'action de NH_4F et de $NH_4F.HF$ sur ZrO_2, celle de NH_4F sur ZrF_4 et la thermolyse de chaque fluorure.

Action de NH_4F sur la zircone.

Le mélange, en proportion variable d'une expérience à l'autre, de ZrO_2 monoclinique et de NH_4F est broyé et homogénéisé, puis chauffé sous courant d'azote sec.

a. Un mélange dans un rapport moléculaire $\frac{NH_4F}{ZrO_2} \geqq 8$, chauffé 2 h à 130°C, donne un mélange solide binaire : $ZrF_4.3NH_4F$ et NH_4F; une solution ammoniacale est recueillie sur la paroi froide :

$$(I) \qquad ZrO_2 + 7NH_4F \rightarrow ZrF_4.3NH_4F + 4\nearrow NH_3 + 2\nearrow H_2O.$$

La réaction est, en fait, plus complexe. Le fluorure NH_4F — il est toujours humide et de l'eau se forme dans la réaction (I) — se décompose avec l'équilibre [19] :

$$2\,NH_4F \rightleftharpoons NH_4F.HF + \nearrow NH_3$$

et $NH_4F.HF$ attaque la zircone.

L'excès de NH_4F est séparé de $ZrF_4.3NH_4F$ par sublimation vers 130-150°C. La durée de chauffe doit être limitée — quelques heures pour un mélange initial de 5 g — $ZrF_4.3NH_4F$ étant instable alors en l'absence de NH_4F (p. 9).

La maille cristalline de $ZrF_4.3NH_4F$ est cubique, $a = 9,417$ Å et contient 4 « molécules » [20].

b. La réaction est incomplète si $\frac{NH_4F}{ZrO_2} = 7$. Une partie de NH_4F se sublime avant de réagir. On obtient un mélange de deux fluorures : $ZrF_4.3NH_4F$ et $ZrF_4.2NH_4F$, avec ZrO_2 en faible proportion.

c. Un mélange NH_4F—ZrO_2 de rapport $\frac{NH_4F}{ZrO_2}$ égal à 5 ou 6, chauffé à 130°C, fournit essentiellement $ZrF_4.2NH_4F$, avec ZrO_2 et $ZrF_4.3NH_4F$ en proportion plus ou moins grande. La température étant élevée dans un deuxième stade à 190°C, $ZrF_4.3NH_4F$ et $ZrF_4.2NH_4F$, par thermolyse, perdent NH_4F (p. 9) qui réagit avec la majeure partie de la zircone non utilisée. $ZrF_4.NH_4F$ subsiste avec une proportion très faible de ZrO_2.

d. Si $\frac{NH_4F}{ZrO_2} < 5$, ce traitement donne à 130°C un mélange de zircone, $ZrF_4.3NH_4F$, $ZrF_4.2NH_4F$ et $ZrF_4.NH_4F$; la zircone accompagne seule $ZrF_4.NH_4F$ à 190°C.

Action de $NH_4F.HF$ sur la zircone.

Les conditions sont identiques à celles réalisées pour les mélanges de ZrO_2 et de NH_4F.

Dès le début du chauffage $NH_4F.HF$, humide, fond, attaque la zircone avec formation d'eau et simultanément se décompose en NH_4F et HF. Une solution fluorhydrique puis NH_4F se condensent sur la paroi froide :

$$(II) \qquad ZrO_2 + 4\,NH_4F.HF \rightarrow ZrF_4.3NH_4F + \nearrow NH_4F + 2\nearrow H_2O,$$
$$NH_4F.HF \rightleftharpoons NH_4F + HF.$$

Si $\frac{NH_4F.HF}{ZrO_2} \geq 5$ la zircone est totalement attaquée après 30 mn à 130°C.

Si $\frac{NH_4F.HF}{ZrO_2} < 5$, de l'ammoniac se dégage, après disparition du $NH_4F.HF$. Le fluorure NH_4F formé dans la réaction (II) réagit avec la zircone, suivant la réaction (I) (p. 6). La réaction globale :

$$2ZrO_2 + 7NH_4.HF \rightarrow 2ZrF_4.3NH_4F + \uparrow NH_3 + 4\uparrow H_2O$$

nécessite pour être complète, un excès d'au moins 10 % de $NH_4F.HF$ afin de compenser les pertes de HF et NH_4F par vaporisation. Sinon, de la zircone subsiste.

En résumé, l'action de NH_4F et celle de $NH_4F.HF$ sur la zircone ont comparables. Elles permettent une préparation simple du fluorure $ZrF_4.3NH_4F$.

Synthèse des zirconium-fluorures d'ammonium.

Le mélange, en proportions variables d'une expérience à l'autre, de NH_4F et de $ZrF_4\beta$ ou γ (p. 21) est comprimé en pastilles sous 10 t/cm² et, pour les rapports $\frac{NH_4F}{ZrF_4} \leq 1$, chauffé sous azote pendant 2 h à 200°C (tableau I).

Tableau I.

	$\frac{NH_4F}{ZrF_4}$	Phases.
Sans chauffage	> 3	$ZrF_4.3NH_4F + NH_4F$
	3	$ZrF_4.3NH_4F$
	2	$ZrF_4.2NH_4F$
	1	$ZrF_4.2NH_4F + ZrF_4$ (m)
Après chauffage à 200 °C	1	$ZrF_4.NH_4F\gamma + ZrF_4$ (tf)
	0,7	$ZrF_4.NH_4F\gamma + ZrF_4$
	0,5	
	0,3	

Les mélanges équimoléculaires de $ZrF_4.3NH_4F$ et $ZrF_4.NH_4F$ comprimés sous 10 t/cm² fournissent $ZrF_4.2NH_4F$.

Ces synthèses ne donnent que les trois zirconium-fluorures d'ammonium connus.

Thermolyse des zirconium-fluorures d'ammonium.

Haendler et coll. [18] ont établi la filiation :

$$ZrF_4.3NH_4F \rightarrow ZrF_4.2NH_4F \rightarrow ZrF_4.NH_4F \rightarrow ZrF_4.$$

par analyse thermique différentielle, sous diverses pressions.

Sous 760 mm de mercure, les températures de thermolyse données par les pics d'analyse thermique sont respectivement 297, 357 et 410°C. Les spectres de diffraction X des fluorures obtenus ne sont pas publiés.

Ayant constaté que les trois fluorures précédents commencent à se décomposer très au-dessous des températures respectivement indiquées, nous avons repris l'étude de ces thermolyses.

Étude thermogravimétrique.

$ZrF_4.3NH_4F$ est chauffé sous courant d'azote ou d'argon, de 20 à 600°C, à raison de 150°C/h. La perte de poids débute vers 120°C. La courbe ne présente qu'un seul changement de pente; il correspond au passage par $ZrF_4.NH_4F$.

Dans les mêmes conditions, la thermolyse de $ZrF_4.NH_4F$ débute vers 200°C et s'accélère fortement vers 330°C, pour aboutir à ZrF_4 (*fig.* 3).

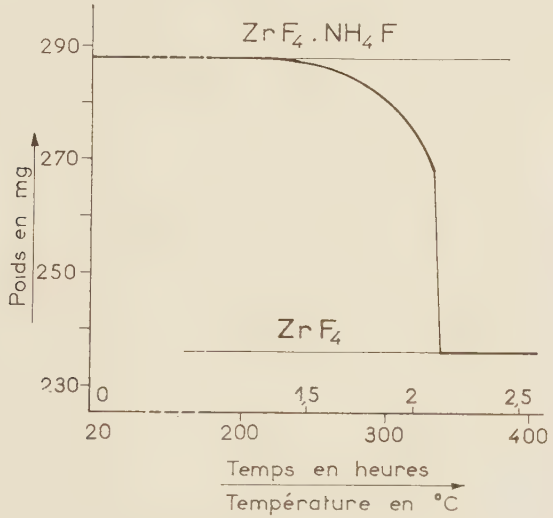

Fig. 3. — Thermogravimétrie de $ZrF_4.NH_4F$.

Si $ZrF_4.3NH_4F$ est chauffé avec une élévation de température de 12°C/h, les passages successifs par $ZrF_4.2NH_4F$ et $ZrF_4.NH_4F$ sont marqués respectivement par un changement de pente et par une cassure (*fig.* 4).

Sa thermolyse isotherme à 150°C, ne s'arrête pas à $ZrF_4.2NH_4F$. Un changement de pente bien marqué, détecte cependant le passage par ce fluorure (*fig.* 5).

Il en est de même à 125°C; $ZrF_4.3NH_4F$ est obtenu en plusieurs jours.

La thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ sous 1 atm débute vers 120°C et aboutit à ZrF_4 au-dessus de 200°C; les passages par $ZrF_4.2NH_4F$ et $ZrF_4.NH_4F$ sont plus ou moins marqués suivant le mode opératoire :

$$ZrF_4.3NH_4F \xrightarrow{120°C} ZrF_4.2NH_4F \xrightarrow{120\text{-}125°C} ZrF_4.NH_4F \xrightarrow{200°C} ZrF_4.$$

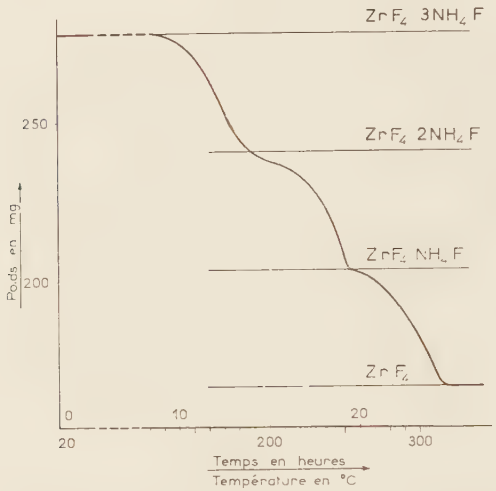

Fig. 4. — Thermogravimétrie de $ZrF_4.3NH_4F$.

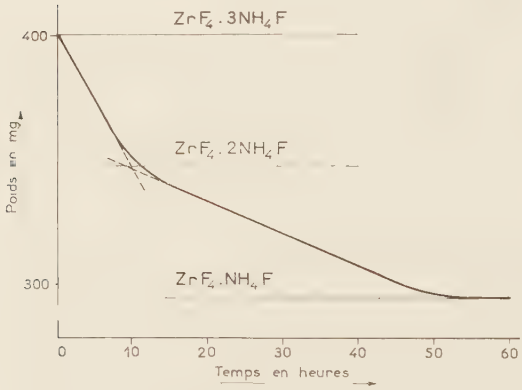

Fig. 5. — Thermogravimétrie de $ZrF_4.3NH_4F$ à 150°C.

Étude diélectrique et radiocristallographique.

Technique. — $ZrF_4.3NH_4F$ (30 g) est chauffé pendant 10 h à 200°C sous courant d'azote (20 ml/mn). Le tube laboratoire est muni d'une paroi froide. Le refroidissement est obtenu en tirant la nacelle dans

une partie du tube refroidie extérieurement par un violent jet d'air comprimé. La masse de NH_4F sublimé et la composition du résidu après chauffage sont déduits de la perte de poids. 12 g de ce résidu sont mis dans le condensateur annulaire d'une cellule à immersion MPI-4-T et recouvert de benzène « R. P. » conservé sur sodium puis distillé. Cette cellule, maintenue à 25°C, est raccordée à un appareil Dekameter WTW type DKO-3, fréquence 1800 Hz.

La variation C de capacité du condensateur de mesure, due à la modification du milieu diélectrique, est déterminée suivant la technique décrite par Déduit [21], de notre laboratoire.

La poudre est ensuite recueillie et chauffée à 100°C sous vide (10^{-2} mm de mercure) pour en extraire le benzène. Un prélèvement est soumis à l'analyse par diffraction X et le reste est regroupé avec la fraction n'ayant pas été utilisée. L'ensemble est à nouveau chauffé pendant 5 à 10 h à 200°C, puis une nouvelle mesure de capacité est effectuée. Répété une dizaine de fois ce traitement aboutit à $ZrF_4.NH_4F$. Un prélèvement est analysé chimiquement toutes les trois ou quatre déterminations à titre de contrôle.

La thermolyse de $ZrF_4.NH_4F$ en ZrF_4, étudiée par la même méthode, est effectuée à 270°C dans une première série de mesures, à 300°C dans une deuxième.

Résultats. — La courbe (C_1) (*fig.* 6) correspond à la thermolyse isotherme de $ZrF_4.3NH_4F$ en $ZrF_4.NH_4F$ à 200°C, puis à la thermolyse de $ZrF_4.NH_4F$ en ZrF_4 à 270°C. Elle représente les variations C de la capacité du condensateur annulaire en fonction de la composition du fluorure $ZrF_4.xNH_4F$ constituant le diélectrique. La courbe (C_2) (*fig.* 6) correspond à la thermolyse isotherme de $ZrF_4.NH_4F$ à 300°C.

Les résultats de l'analyse par diffraction X sont consignés sur la même figure.

Le produit obtenu pour $3 < x < 2$ est un mélange de zirconium-hepta (phase A) et hexafluorure d'ammonium (phase B). La courbe (C_1) ne présente pas d'anomalie.

Nous ne décelons pas de différence entre les spectres de diffraction X obtenus pour $2 < x \leq 1{,}7$ et celui de $ZrF_4.2NH_4F$. La courbe (C_1) présente un pic pour $x = 1{,}7$, limite inférieure de la phase non stœchiométrique (B).

Pour $1{,}7 < x < 1$ le produit de la réaction est un mélange de deux phases : (B) et $ZrF_4.NH_4F$ (phase D).

Lorsque x diminue de 1 à 0,6, le spectre de diffraction X devient diffus, les intensités relatives des raies varient sensiblement. La courbe (C_1) ne montre pas d'anomalie, la courbe (C_2) présente un changement de pente pour $x = 0{,}6$ environ. Nous pensons que la phase (D) s'étend jusqu'à la composition $ZrF_4.0{,}6\,NH_4F$.

Pour $0{,}6 < x$ de nouvelles raies de diffraction X apparaissent.

Pour $x = 0{,}5$, la courbe (C_1) présente un minimum et la courbe (C_2) change de pente. Le spectre de diffraction X net (tableau II), diffère de celui de $ZrF_4.NH_4F$. La phase $2\,ZrF_4.NH_4F$ est obtenue pure.

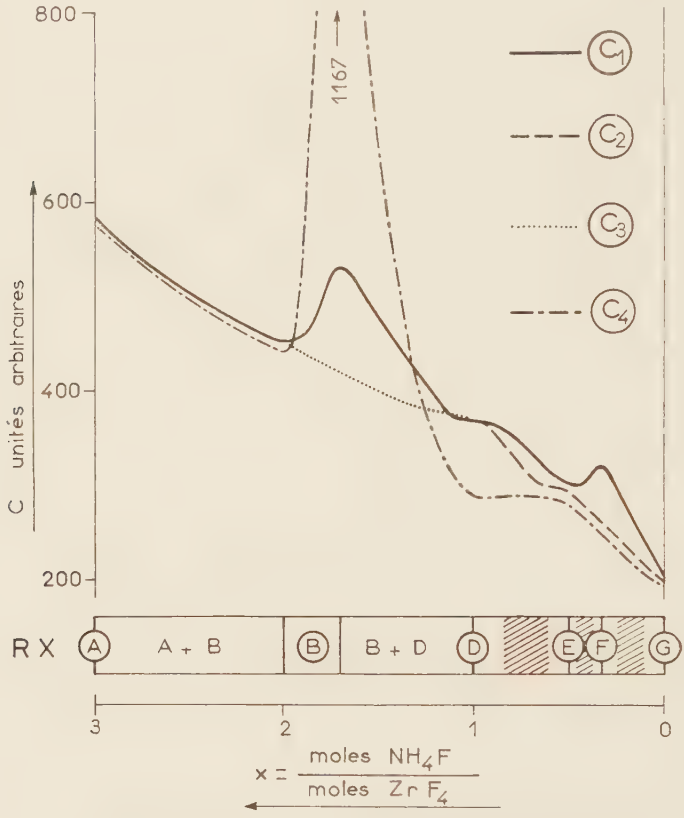

Fig. 6. — Étude diélectrique de la thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$. Les zones hachurées correspondent à des produits mal cristallisés.

Tableau II. — $2\,ZrF_4.NH_4F$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).
m.....	10,0	F.....	3,33	tf.....	2,23
m.....	6,54	f.....	3,26	f.....	2,177
m.....	6,10	ttf.....	3,05	tf.....	2,110
m.....	4,99	ttf.....	2,92	f.....	2,036
f.....	3,86	tf.....	2,52	m.....	1,941
f.....	3,60	tf.....	2,49		

Lorsque x décroît, le spectre de diffraction X de $2\,ZrF_4.NH_4F$ s'estompe puis disparaît. Si la thermolyse a été effectuée à 300°C, pour $x = 0{,}35$ le spectre de diffraction X montre quelques raies nouvelles très floues. Le spectre de $ZrF_4\gamma$ apparaît pour $x = 0{,}2$, s'affirme progressivement et subsiste seul pour $x = 0$. La courbe (C_2) ne présente aucune particularité pour $0{,}5 < x < 0$.

Si la thermolyse a été effectuée à 270°C, pour $x = 0{,}35$ le spectre de diffraction X est un peu moins diffus. Quelques raies, floues, se distinguent du fond continu (tableau III). La courbe (C_1) présente un maximum. Il semble qu'on ait affaire à la phase $3\,ZrF_4.NH_4F$, très instable. Comme précédemment le spectre de $ZrF_4\gamma$ apparaît pour $x = 0{,}2$.

Des thermolyses effectuées dans le même domaine de températures, sur de faibles quantités de produit (1 g au maximum) pour opérer rapidement et sans étape, confirment les résultats radiocristallographiques.

Tableau III. — $3\,ZrF_4.NH_4F$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).
tf.....	4,89	f.....	3,49	tf.....	2,41
ttf.....	4,55	tf.....	3,19	ttf.....	2,35
tf.....	4,15	f.....	2,76	ttf.....	2,25
f.....	3,90	tf.....	2,60	ttf.....	2,10

Remarque. — Nous avons essayé de retrouver la portion de courbe (C_1) pour $2 < x < 1$ en utilisant, comme diélectrique, des mélanges en proportions variables de $ZrF_4.2NH_4F$ et $ZrF_4.NH_4F$ chauffés à 100°C pendant 10 h (courbe C_3) (*fig.* 6). Ces mélanges ne réagissent pas à 100°C; les spectres de diffraction X avant et après chauffage sont identiques et C conserve la même valeur aux erreurs de détermination près. Il faudrait pouvoir opérer à une température supérieure mais on est limité à 120°C par la thermolyse de $ZrF_4.2NH_4F$.

Zirconium-hexafluorure d'ammonium.

Les raies du spectre de diffraction X de $ZrF_4.2NH_4F$, obtenu par thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ à 200°C et refroidissement brutal (p. 11), sont indexées dans le système orthorhombique (tableau IV). Les paramètres, déjà publiés par Bode et Teufer [22], sont : $a = 13{,}44$ Å, $b = 11{,}64$ Å, $c = 7{,}72$ Å. La densité mesurée $d_4^{24} = 2{,}65$, correspond à 8 molécules par maille (densité calculée : 2,65).

Tableau IV. — $ZrF_4.2NH_4F$ (phase désordonnée).

$\frac{I}{I_o}$*	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
ttf	6,73	6,720	2 0 0
TF	5,82	5,820	0 2 0
ttf	5,07	5,069	2 0 1
m	3,86	3,860	0 0 2
m	3,36	3,360	4 0 0 2 3 0
f	3,35	3,355	1 3 1
		3,347	2 0 2
F	3,22	3,228	4 1 0
		3,225	3 2 1
		3,217	2 1 2 0 2 2
ttf	2,975	2,978	4 1 1
f	2,924	2,924	3 0 2
f	2,908	2,910	4 2 0 0 4 0
ttf	2,741	2,742	3 3 1
f	2,529	2,534	4 0 2 2 3 2
		2,524	2 4 1
ttf	2,419	2,413	4 3 1
ttf	2,331	2,335	3 3 2
		2,328	0 5 0
m	2,323	2,324	0 4 2
m	2,207	2,210	5 3 0
		2,206	5 0 2
m	2,191	2,196	2 4 2
		2,191	3 1 3
ttf	2,164	2,167	5 1 2
		2,164	4 4 1
ttf	2,144	2,145	0 3 3
ttf	2,120	2,124	5 3 1
		2,122	4 3 2
		2,118	1 3 3
		2,116	2 5 1
		2,115	6 1 1
ttf	2,084	2,084	3 2 3
f	2,014	2,018	6 2 1
		2,012	4 1 3
tf	1,945	1,946	0 6 0 6 3 0
f	1,934	1,934	3 3 3
		1,930	0 0 4

Tableau IV (*suite*).

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	$h\ k\ l$.
m	1,918	1,920	7 0 0
			1 6 0
		1,918	5 3 2
f	1,910	1,911	4 4 2
			6 1 2
m	1,834	1,836	5 1 3
		1,832	0 2 4
tf	1,772	1,772	3 0 4
		1,771	5 2 3

Si le refroidissement est lent (2 h environ) le spectre obtenu est plus complexe; il n'a pas été indexé (tableau V). Certaines raies forment des triplets.

La phase non stœchiométrique (B) de compositions limites $ZrF_4.2NH_4F$ et $ZrF_4.1{,}7\,NH_4F$ est préparée par thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ à 200°C (p. 11). Sa symétrie cristalline, comme celle de $ZrF_4.2NH_4F$, dépend de la vitesse de refroidissement. Pour essayer d'étendre le domaine de cette phase, la thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ a été réalisée à des températures inférieures à 200°C.

Tableau V. — $ZrF_4.2NH_4F$ (phase ordonnée).

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).
ttf	9,4	f	2,924	f	2,202
TF	5,83	f	2,910	f	2,186
m	3,87	f	2,528	tf	1,954
m	3,365	f	2,492	tf	1,942
f	3,35	tf	2,474	f	1,930
m	2,255	f	2,350	f	1,910
m	3,20	f	2,325	ttf	1,898
m	3,183	f	2,297	tf	1,884

A 140°C, la phase non stœchiométrique s'étend de $ZrF_4.2NH_4F$ à $ZrF_4.1{,}4NH_4F$. Quelle que soit la vitesse de refroidissement, les spectres de diffraction X sont comparables à ceux de la phase $ZrF_4.2NH_4F$—$ZrF_4.1{,}7\,NH_4F$ obtenue par thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ à 200°C et refroidissement lent : certaines raies forment des triplets.

Lorsque la composition varie de $ZrF_4.2NH_4F$ à $ZrF_4.1,4NH_4F$ les spectres indiquent que la maille cristalline se dilate et se déforme légèrement.

A 170°C, la vitesse de refroidissement commence à intervenir. On retrouve les raies triples, mais l'intensité des raies latérales est d'autant plus faible que le refroidissement est plus rapide. En plus de la non-stœchiométrie du zirconium-hexafluorure d'ammonium, l'analyse par diffraction X met en évidence un phénomène de surstructure : la phase ordonnée est obtenue par thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ à 140°C (ou à 200°C avec un refroidissement lent), la phase désordonnée, à 200°C avec un refroidissement rapide.

Zirconium-pentafluorure d'ammonium.

La thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ met en évidence deux variétés cristallines de $ZrF_4.NH_4F$: α et γ. Le système cristallin de $ZrF_4.NH_4F$ dépend de la pureté de la zircone utilisée pour préparer $ZrF_4.3NH_4F$: la zircone « pure » préparée à partir de $ZrOCl_2.8H_2O$ (p. 3) fournit la variété γ, celle obtenue par oxydation du zirconium « Kroll » (p. 3) donne la variété α.

La présence d'éléments étrangers modifie la structure cristalline de $ZrF_4.NH_4F$, comme le montre une série de thermolyses de $Zr_4F.3NH_4F$ contenant différentes impuretés en concentrations variables. A une masse de zircone « pure » est ajouté de 10 à 0,05 % d'oxyde de Mg^{II}, Ni^{II}, Al^{III}, Ga^{III}, Fe^{III}, Co (mélange de Co_2O_3 et de Co_3O_4), Cr^{III} ou Ti^{IV}. Ce mélange fournit $ZrF_4.3NH_4F$ impur par action de $NH_4F.HF$, puis $ZrF_4.NH_4F$ par thermolyse à 180°C. Des huit éléments mis en jeu, seuls Fe, Al et Ga modifient le réseau cristallin de $ZrF_4.NH_4F$ pour donner la variété α, et seulement pour un titre en Me_2O_3 dans ZrO_2 supérieur respectivement à 0,1, 0,2 et 0,4 %. Un titre inférieur fournit la variété γ. Le titre en Me_2O_3 correspondant respectivement aux limites ci-dessus donne un mélange des deux variétés α et γ. Ce titre limite croît avec la température de thermolyse. Ainsi, $ZrF_4.3NH_4F$ préparé à partir de zircone additionnée de 0,3 % de Fe_2O_3 fournit à 250°C un mélange de γ en phase forte et α en phase faible. Les deux variétés se conservent une semaine au moins à 180°C. Leurs spectres de diffraction X sont indexés (tableaux VI et VII) respectivement dans les systèmes orthorhombique et quadratique. Les paramètres de α, préparés à partir de zircone contenant 0,2 % de Fe_2O_3 sont : $a = 13,22$ Å, $b = 7,94$ Å, $c = 7,73$ Å. La densité mesurée, $d_4^{24} = 3,33$, correspond à 8 molécules par maille (densité calculée : 3,34). Les paramètres de γ sont : $a = 7,92$ Å, $c = 6,79$ Å. La densité mesurée $d_4^{24} = 3,19$ correspond à 4 molécules par maille (densité calculée : 3,19).

TABLEAU VI. — $ZrF_4.NH_4F\alpha$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
TF	6,61	6,610	2 0 0
tf	5,10	5,095	1 1 1
F	3,97	3,970	0 2 0
F	3,865	3,865	0 0 2
F	3,40	3,403	2 2 0
F	3,335	3,336	2 0 2
f	3,305	3,305	4 0 0
m	2,768	2,769	0 2 2
tf	2,552	2,554	2 2 2
tf	2,511	2,512	4 0 2
ttf	2,412	2,413	4 2 1
f	2,204	2,204	6 0 0
ttf	2,156	2,155	1 3 2
f	2,142	2,140	3 1 3
f	2,122	2,124	6 0 1
		2,123	4 2 2
f	1,985	1,985	0 4 0
f	1,932	1,933	0 0 4
f	1,926	1,927	6 2 0
f	1,914	1,914	6 0 2
f	1,901	1,901	2 4 0
f	1,854	1,855	2 0 4
f	1,797	1,797	5 1 3
f	1,767	1,766	0 2 4

TABLEAU VII. — $ZrF_4.NH_4F\gamma$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
TF	6,80	6,790	0 0 1
m	5,16	5,155	1 0 1
m	3,96	3,960	2 0 0
m	3,54	3,542	2 1 0
m	3,42	3,421	2 0 1
m	3,395	3,395	0 0 2
f	2,800	2,800	2 2 0
m	2,463	2,461	3 0 1
f	2,265	2,263	0 0 3
ttf	2,175	2,176	1 0 3
tf	1,965	1,965	2 0 3
f	1,920	1,921	4 1 0
tf	1,901	1,901	4 0 1
F	1,847	1,848	4 1 1
		1,844	3 2 2
tf	1,771	1,771	4 2 0
tf	1,717	1,718	3 0 3
tf	1,698	1,698	0 0 4

Thermolyse des zirconium-fluorures d'ammonium contenant du fer.

Les pertes de poids et les températures de début de thermolyse sont identiques à celles observées en l'absence de fer, mais l'étude diélectrique et les spectres de diffraction X donnent des résultats différents.

La courbe (C_1) (*fig.* 6) représente les variations de capacité du condensateur annulaire (p. 11) rempli de prélèvements effectués durant la thermolyse à 200°C de $ZrF_4.3NH_4F$ — préparé à partir de zircone additionnée de 1% de Fe_2O_3 — en $ZrF_4.NH_4F\alpha$, puis durant la thermolyse à 300°C de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ en ZrF_4 :

— le pic pour la composition $ZrF_4.1{,}7\ NH_4F$ ($x = 1{,}7$) est très accentué par rapport à celui de la courbe (C_1);

— $ZrF_4.NH_4F\alpha$ bien marqué par un palier se distingue nettement de $ZrF_4.NH_4F\gamma$.

— Les phases, identifiées par diffraction X, se succèdent comme suit :

$$ZrF_4/3NH_4F \xrightarrow{\text{non stœch.}} 1/2\text{—}1/1{,}7 \rightarrow \rightarrow 1/1\alpha \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{\text{(lent)}} 1/1\gamma + 2/1 \\ \xrightarrow{\text{(rapide)}} \end{cases} \rightarrow 2/1 \rightarrow 3/1 \rightarrow ZrF_4\gamma$$

La thermolyse « rapide » de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ en $2\,ZrF_4.NH_4F$ est effectuée, à 300°C, en 30 mn environ en opérant sur 200 mg de produit. La thermolyse « lente » — une semaine environ — réalisée à partir de 30 g de $ZrF_4.3NH_4F$ montre la transformation partielle de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ en $ZrF_4.NH_4F$. La transformation inverse n'ayant jamais été observée nous pensons qu'il s'agit d'une monotropie.

Thermolyse des fer, aluminium ou gallium-hexafluorures d'ammonium.

Pour tenter d'expliquer le rôle des impuretés Fe, Al, Ga dans la formation de $ZrF_4.NH_4F$, nous avons étudié la thermolyse de $FeF_3.3NH_4F$ et celle de $AlF_3.3NH_4F$, sous azote sec. Celle de $GaF_3.3NH_4F$ a été étudiée au laboratoire [23].

$Me^{III}F_3.3NH_4F$ (Me = Fe, Al ou Ga) est préparé comme $ZrF_4.3NH_4F$ par action des fluorures $NH_4F.HF$ ou NH_4F sur l'oxyde Me_2O_3. La perte de NH_4F, par thermolyse, débute respectivement à 135, 175 ou 150°C (*fig.* 7 et 8). On aboutit à MeF_3 après passage par

$MeF_3.NH_4F$. Le pentafluorure $MeF_3.2NH_4F$ ne se forme pas dans ces conditions : il n'apparaît ni sur les thermogrammes — quel que soit le régime de température — ni sur les spectres de diffraction X.

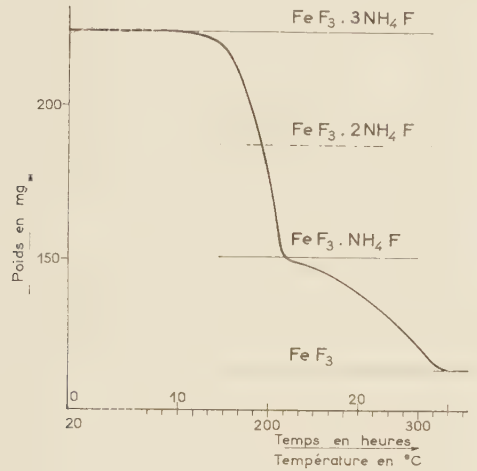

Fig. 7. — Thermogravimétrie de $FeF_3.3NH_4F$.

$AlF_3.NH_4F$ et $GaF_3.NH_4F$ sont quadratiques. Les paramètres sont respectivement : $a = 3{,}59$ Å, $c = 6{,}34$ Å [24] et $a = 3{,}71$ Å, $c = 6{,}39$ Å [25]. Chaque maille contient une molécule. Nous avons indexé le spectre de

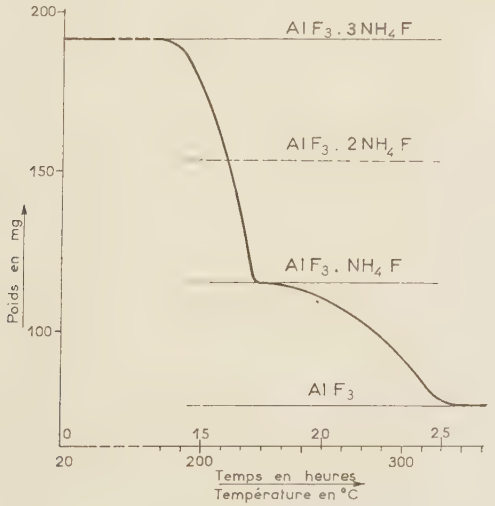

Fig. 8. — Thermogravimétrie de $AlF_3.3NH_4F$.

diffraction X de $FeF_3.NH_4F$ dans le système quadratique (tableau VIII). Les paramètres sont : $a = 7{,}60$ Å et $c = 6{,}37$ Å; la densité mesurée $d_4^{24} = 2{,}71$ correspond à 4 molécules par maille (densité calculée : 2,71).

Tableau VIII. — $FeF_3.NH_4F$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
F	6,37	6,372	0 0 1
F	3,80	3,800	2 0 0
F—	3,26	3,263	2 0 1
f	3,185	3,186	0 0 2
ttf	2,936	2,938	1 0 2
ttf	2,740	2,740	1 1 2
m	2,686	2,687	2 2 0
ttf	2,400	2,403	3 1 0
ttf	2,352	2,354	3 0 1
ttf	2,250	2,249	3 1 1
tf	2,124	2,124	0 0 3
ttf	2,000	2,001	3 2 1
m	1,901	1,900	4 0 0
f	1,854	1,854	2 0 3
tf	1,820	1,821	4 0 1
tf	1,699	1,699	4 2 0
ttf	1,665	1,666	2 2 3
f	1,644	1,642	4 2 1
f	1,633	1,632	4 0 2
tf	1,539	1,539	0 0 4

Localisation des impuretés dans $ZrF_4.NH_4F\alpha$.

L'hypothèse d'un ensemencement de la cristallisation de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ par des cristaux de $MeF_3.NH_4F$ n'a pas été retenue pour les raisons suivantes :

— La thermolyse de $ZrF_4.3NH_4F$ additionnée de 1 % de $MeF_4.3NH_4F$, à 130°C — température inférieure à celle du début de thermolyse de $MeF_3.3NH_4F$ — fournit presque exclusivement $ZrF_4.NH_4F\alpha$.

— $ZrF_4.2NH_4F$ additionné de 5% de $FeF_3.NH_4F$ ou de 75 % de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ (contenant 1,5 Fe % Zr) donne à 180°C un mélange des deux variétés de $ZrF_4.NH_4F$.

— Les mailles cristallines de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ (p. 16) et de $MeF_3.NH_4F$ (p. 19) diffèrent sensiblement.

— Enfin l'étude par diffraction X des fluorures obtenus par chauffage à 120°C des mélanges de $NH_4F.HF$ et de zircone additionnée de 10 % de Me_2O_3, ne montre pas le spectre de $MeF_3.3NH_4F$ à côté de celui de $ZrF_4.3NH_4F$. Elle met en évidence une contraction, d'environ 0,5 % du paramètre de la maille cubique de $[(ZrF_4)_{0,866}(FeF_3)_{0,134}].3NH_4F$ par

rapport à celui de $ZrF_4.3NH_4F$, $a = 9{,}417$ Å [20]. Cette contraction est d'environ 1,3 % si Me = Al et 0,6 % si Me = Ga.

Le spectre de diffraction X de $[(ZrF_4)_{0,866}(FeF_3)_{0,134}].2NH_4F$ — obtenu par thermolyse de $[(ZrF_4)_{0,866}(FeF_3)_{0,134}].3NH_4F$ — plus simple que celui de $ZrF_4.2NH_4F$, est indexé dans le système orthorhombique (tableau IX). Les paramètres $a = 6{,}72$ Å, $b = 5{,}82$ Å, $c = 3{,}86$ Å sont respectivement égaux à la moitié de ceux de la variété désordonnée de $ZrF_4.2NH_4F$ (p. 13) et correspondent à une « molécule » par maille. La température de thermolyse et la vitesse de refroidissement n'interviennent pas sur la structure de $[(ZrF_4)_{0,866}(FeF_4)_{0,134}].2NH_4F$.

Fer, aluminium ou gallium sont dispersés en solution solide dans les zirconium-fluorures d'ammonium. Lors de la préparation de $ZrF_4.3NH_4F$, à partir de ZrO_2 additionné de Me_2O_3, la fusion de $NH_4F.HF$ facilite leur dispersion. Ces éléments diffuseraient plus difficilement dans l'état solide, lors de la thermolyse des mélanges de $ZrF_4.3NH_4F$ et $MeF_3.3NH_4F$ ou de $ZrF_4.2NH_4F$ et $MeF_3.NH_4F$.

Tableau IX. — $[(ZrF_4)_{0,866}(FeF_3)_{0,134}].2NH_4F$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
TF	5.83	5.820	0 1 0
m	3.86	3.860	0 0 1
m	3,36	3,360	2 0 0
F	3,22	3,217	0 1 1
tf	2,909	2,910	2 1 0 / 0 2 0
ttf	2,534	2,534	2 0 1
m	2,324	2,324	0 2 1
f	2,193	2,196	2 2 1
f	1,932	1,930	0 0 2
f	1,910	1,911	2 2 1
m	1,833	1,832	0 1 2
f	1,734	1,733	0 6 2
tf	1,675	1,674	2 0 2
tf	1,540	1,540	4 0 1
f	1,489	1,489	4 1 1

II. — VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DU TÉTRAFLUORURE DE ZIRCONIUM [26].

Le tétrafluorure de zirconium préparé par divers procédés : thermolyse des zirconium-fluorures d'ammonium, synthèse directe, action du fluor sur la zircone ou le tétrachlorure de zirconium, condensation des vapeurs de ZrF_4, nous a donné, en plus de la variété connue jusqu'alors, une variété « amorphe » et deux autres cristallisées.

Thermolyse du zirconium-pentafluorure d'ammonium.

Au-dessus de 200°C, sous courant d'azote sec, $ZrF_4.NH_4F$ perd NH_4F et laisse un résidu de ZrF_4.

La nacelle, contenant $ZrF_4.NH_4F$, est placée initialement dans une partie du tube laboratoire refroidie par un jet extérieur d'air comprimé. Lorsque le four est à la température voulue, on la pousse dans la partie chauffée du tube, par l'intermédiaire d'une tige pénétrant dans l'appareil par l'ajutage de sortie des gaz. Inversement, pour la refroidir on la tire dans la partie froide.

Thermolyse de $ZrF_4.NH_4F\gamma$.

ZrF_4 est obtenu sous deux états cristallins, séparément ou mélangés. La thermolyse de 500 mg de $ZrF_4.NH_4F\gamma$ fournit en quelques heures : γ entre 200 et 380°C (tableau X), $\gamma + \beta$ entre 380 et 400°C, β au-dessus de 400°C (tableau XIII). La masse mise en jeu peut affecter le résultat : en opérant à 300°C sur une dizaine de grammes on obtient généralement γ, exceptionnellement β, en 3 jours environ.

Tableau X. — $ZrF_4\gamma$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).
f.....	5,37	tf.....	2,78	tf.....	2,273
TF.....	3,86	f.....	2,685	f.....	1,983
m.....	3,10	f.....	2,593	m.....	1,931

Thermolyse de $ZrF_4.NH_4F\alpha$.

Le produit préparé à partir de zircone « pure » (p. 3) additionnée d'au moins 3 % de Fe_2O_3 ou Al_2O_3, ou 4 % de Ga_2O_3, donne une troisième variété cristalline α (tableau XI) entre 300 et 360°C. On retrouve $ZrF_4\beta$ au-dessus de 380°C, α et β coexistent si la thermolyse est faite entre 360 et 380°C.

Entre 200 et 300°C, $ZrF_4.NH_4F\alpha$, préparé à partir de zircone additionnée de 4 % de Fe_2O_3, se transforme — au moins en partie — en $ZrF_4.NH_4F\gamma$ avant de se thermolyser; ceci d'autant plus facilement que la masse mise en jeu est plus grande (p. 18). Il donne $ZrF_4\alpha$ en opérant sur 300 mg, $ZrF_4\gamma$ en opérant sur 5 g.

Par ailleurs, $ZrF_4.NH_4F\alpha$ préparé à partir de zircone impure, contenant 97 % de Zr plus Hf, nous a donné, par thermolyse, $ZrF_4\alpha$ entre 300 et 400°C, $ZrF_4\beta$ à partir de 410°C.

En résumé, la thermolyse sous azote sec de $ZrF_4.NH_4F$, qui est dimorphe, fournit trois variétés cristallines de tétrafluorure de zirconium suivant les conditions opératoires : température, masse, pureté, variété cristalline mise en jeu.

Action du fluor sur le zirconium et la zircone.

Pour éviter une diffusion du fluor (*fig.* 9) dans le circuit d'azote, le débit d'azote ne doit jamais être arrêté; il peut seulement être réduit à une bulle toutes les deux secondes. Le fluor en excès, absorbé par barbotage dans du brome, donne BrF_3. Les nacelles sont en nickel, le platine étant attaqué.

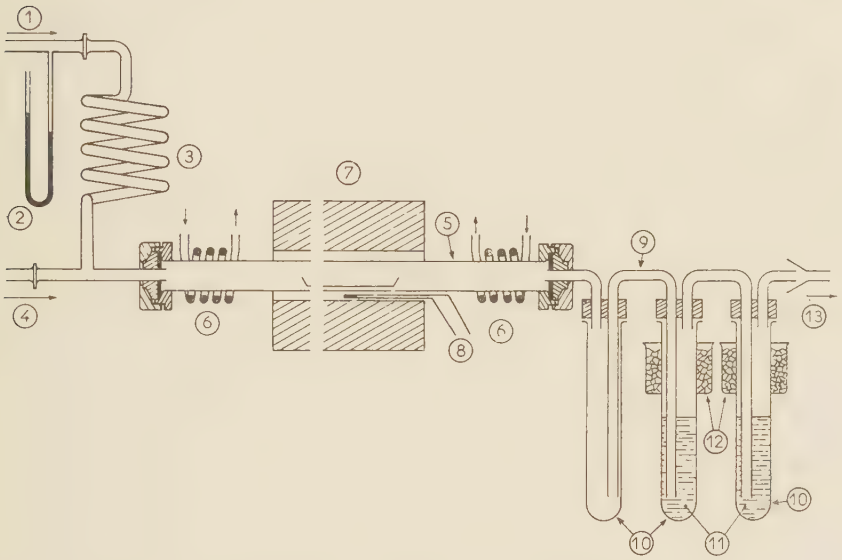

Fig. 9. — Schéma de l'appareil pour fluoruration.

1, arrivée d'azote; 2, manomètre à huile de polychloretrifluoréthylène; 3, serpentin en nickel; 4, arrivée du fluor; 5, tube laboratoire en nickel; 6, serpentins en plomb parcourus par un courant d'eau; 7, four électrique; 8, couple thermoélectrique; 9, tube plongeur en cuivre; 10, barboteurs en polychloretrifluoréthylène; 11, brome; 12, carboglace; 13, aspiration des gaz.

Du zirconium « Kroll » pulvérisé est chauffé en couche mince dans un courant de 50 ml/mn de fluor dilué par le même volume d'azote. La réaction démarre violemment vers 200°C et crée une dépression qui doit être rapidement compensée par une augmentation du débit d'azote. On poursuit la fluoruration sous courant de fluor dilué par quelques bulles d'azote. La réaction est parfois incomplète, par enrobage des grains de zirconium [27]. Cette fluoruration donne $ZrF_4\beta$.

L'action du fluor sur la zircone n'est complète qu'à partir de 525°C [27] et fournit $ZrF_4\beta$.

Action du fluor sur le tétrachlorure de zirconium.

$ZrCl_4$ est préparé par action du chlore sur le zirconium « Kroll » dans un tube en verre « pyrex » muni d'un réfrigérant axial et chauffé par un four muni d'une fenêtre. Le chlore est séché sur colonne de paille de fer [28]. La réaction débute vers 250°C et se poursuit avec incandescence. $ZrCl_4$ se sublime à mesure de sa formation. Après refroidissement sous courant d'azote sec le réfrigérant est rapidement extrait du tube, pour recueillir $ZrCl_4$ qui est très hygroscopique.

La fluoruration de $ZrCl_4$ est réalisée dans l'appareil représenté (*fig.* 9). Le tétrachlorure, tassé dans la nacelle et chauffé à 150 ou 200°C sous courant de 30 ml/mn de fluor dilué par le même volume d'azote, fournit $ZrF_4\alpha$.

Sous courant de fluor très légèrement dilué par de l'azote (p. 23), l'exothermicité de la réaction sublime une partie du produit. La nacelle contient finalement des cristaux de plusieurs millimètres de longueur de $ZrF_4\beta$, dressés sur du $ZrF_4\alpha$ pulvérulent.

Une variété de ZrF_4 qui ne nous a pas fourni de spectre de diffraction X est obtenue si l'on évite tout échauffement : $ZrCl_4$ en couche mince est fluoré à 150°C par un courant de 30 ml/mn de fluor très dilué d'azote (10 F_2 %). Cette variété « amorphe » absorbe les gaz; lors de sa préparation elle en fixe jusqu'à 5% de son poids. Elle les abandonne sous vide (0,1 mm de mercure) en 10 h à 100°C. Elle est beaucoup plus hygroscopique que les variétés cristallines, surtout β.

Sublimation du tétrafluorure de zirconium.

La pression de vapeur de ZrF_4 — il s'agit probablement de la variété β — en fonction de la température, diffère suivant les auteurs ([29], [30]) (*fig.* 10). Nous opérons à 800°C sous courant d'azote.

Condensation sur une paroi froide. — Le réfrigérant axial est parcouru par de l'eau qui sort à 25°C environ. Une couche mince de $ZrF_4\alpha$ pulvérulent tapisse d'abord l'extrémité de la paroi froide. Il s'y ajoute du $ZrF_4\beta$ en longs cristaux, si la sublimation dure plus de 10 mn.

Condensation sur une paroi à température variable. — La température du réfrigérant, parcouru par un très faible courant d'air, est repérée approximativement par un thermocouple (*fig.* 11).

1° Le réfrigérant étant maintenu à 350°C environ, les résultats sont identiques à ceux obtenus sur une paroi à 25°C.

2° Le réfrigérant étant à 430°C environ, on recueille un mélange pulvérulent de $ZrF_4\alpha$ et $ZrF_4\beta$. Il est recouvert par un culot de $ZrF_4\beta$ si la sublimation dure plus de 10 mn.

3° En l'absence de courant d'air la température du réfrigérant se stabilise vers 500°C, $ZrF_4\beta$ se dépose quelle que soit la durée de la sublimation.

4° Avant de mettre en place le réfrigérant on dépose dans un enfoncement situé à son extrémité (*fig.* 11) du $ZrF_4\beta$ en couche mince. Durant

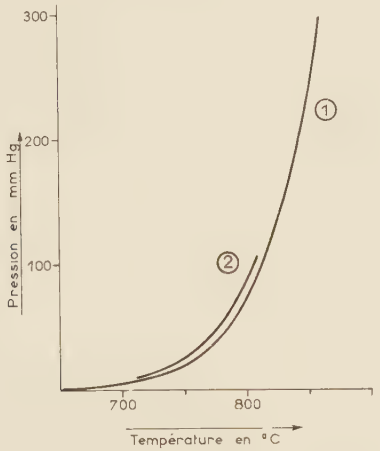

Fig. 10. — Pression de vapeur de ZrF_4 en fonction de la température.
1, d'après Sense et coll. [29];
2, d'après Cantor et coll. [30].

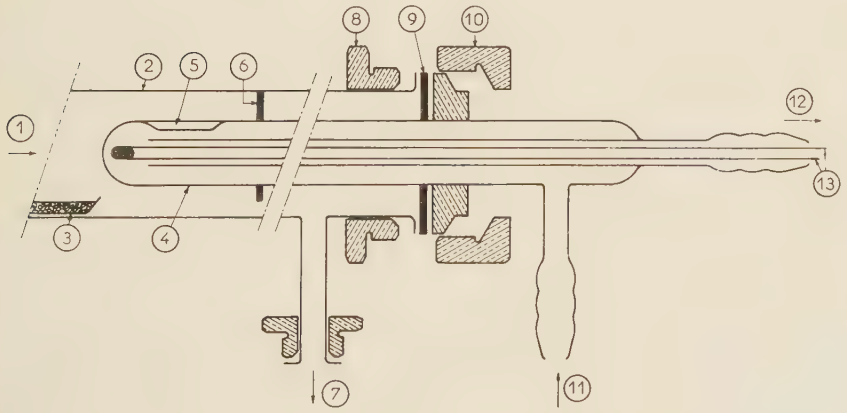

Fig. 11. — Schéma de la paroi à température variable.
1, arrivée d'azote; 2, tube laboratoire en nickel; 3, nacelle en platine; 4, paroi à température variable, en nickel; 5, enfoncement; 6, triangle maintenant la paroi à température variable dans l'axe du tube laboratoire lors du montage et du démontage; 7, sortie d'azote; 8, boulon mâle; 9, joint de polyfluoréthylène; 10, boulon femelle; 11, arrivée d'air comprimé; 12, sortie d'air comprimé; 13, thermocouple.

la sublimation le réfrigérant est maintenu à 430°C environ. L'analyse par diffraction X distingue deux zones de sublimat sur le réfrigérant :

— l'enfoncement ne contient que $ZrF_4\beta$;

— la paroi environnante est recouverte d'un mélange des deux variétés α et β.

Cet ensemencement est inefficace à 350°C.

En résumé, la condensation de ZrF_4 vapeur sur une paroi maintenue à une température inférieure ou égale à 350°C, donne tout d'abord la variété α en microcristaux, puis $ZrF_4\beta$ en longs cristaux, qui recouvre peu à peu ce premier dépôt. A 430°C, α et β apparaissent simultanément; la variété α ne se forme pas si la paroi est tapissée antérieurement de $ZrF_4\beta$. A température élevée, 500°C, la condensation de la vapeur donne seulement la variété β.

Ces résultats s'observent quelle que soit la variété de ZrF_4 sublimée.

Transformation des variétés « amorphe », α et γ, en variété β.

Le tube laboratoire contient à chaque extrémité une grande nacelle d'anhydride phosphorique pour absorber l'humidité résiduelle. Après balayage, le débit d'azote sec est ramené à une bulle par 5 s environ.

La variété « amorphe » cristallise en 2 h à 500°C. La diffraction X ne décèle pas de trace de cristallisation après 8 jours à 300°C.

α, β et γ restent inchangées après 8 jours à 200, 300 ou 350°C. Les transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\gamma \rightarrow \beta$ sont presque achevées en une semaine à 450°C. Elles sont complètes après une semaine à 500°C, mais la sublimation de ZrF_4 entraîne une perte de poids d'environ 3 %, pour un échantillon de 400 mg. Ces transformations demandent moins de 15 mn à 800°C; la perte de poids est voisine de 50 %.

Variété α. Symétrie cristalline. Formation.

Les raies du spectre de diffraction X de $ZrF_4\alpha$ sont indexées dans le système quadratique (tableau XI) : $a = 7{,}86$ Å et $c = 7{,}68$ Å.

Nos déterminations de densité de $ZrF_4\alpha$ sublimé sont comprises entre 4,1 et 4,2, résultat satisfaisant en raison de l'hygroscopicité de ce corps. Elles correspondent sensiblement à 7 molécules par maille (densité calculée : 4,10).

L'obtention de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ exige la présence d'un élément trivalent en solution solide et en faible proportion : 0,15 Fe, 0,5 Al ou Ga % Zr (p. 16). Ces teneurs doivent être sensiblement augmentées : 5 Fe, 6 Ga ou 7 Al % Zr, pour obtenir $ZrF_4\alpha$ par thermolyse de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ entre 300 et 360°C (p. 22).

TABLEAU XI. — $ZrF_4\alpha$.

I / I_0	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
f	5,56	5,558	1 1 0
tf	4,50	4,502	1 1 1
TF	3,94	3,930	2 0 0
TF	3,84	3,840	0 0 2
TF	3,51	3,499	2 0 1
tf	2,78	2,779	2 2 0
m	2,745	2,746	2 0 2
F	2,60	2,620	3 0 0
		2,613	2 2 1
tf	2,485	2,485	3 1 0
ttf	2,365	2,365	3 1 1
f	2,327	2,325	1 1 3
tf	2,250	2,251	2 2 2
ttf	2,165	2,164	3 0 2
ttf	2,097	2,097	3 2 1
tf	2,087	2,087	3 1 2
f	2,070	2,069	2 1 3
m	1,920	1,920	0 0 4
F	1,907	1,906	4 1 0
		1,904	4 0 1
ttf	1,884	1,883	2 2 3
m	1,853	1,853	3 3 0
f	1,832	1,831	3 0 3
f	1,784	1,783	3 1 3
ttf	1,757	1,757	4 2 0
m	1,726	1,725	2 0 4
f	1,707	1,707	4 1 2

$ZrF_4\alpha$ peut être obtenu par action du fluor sur $ZrCl_4$ (p. 24). Ce dernier est préparé à partir de zirconium « Kroll » contenant du fer (0,18 %) et de l'aluminium (0,05 %). Durant la sublimation de $ZrCl_4$ sous courant de chlore, Fe et Al sont partiellement volatilisés comme chlorures. $ZrF_4\alpha$ obtenu par fluoruration de $ZrCl_4$ contient donc Fe et Al en faible proportion.

Pourtant l'obtention de $ZrF_4\alpha$ ne nécessite pas la présence de ces éléments étrangers, $ZrF_4.3NH_4F$ préparé à partir de zircone « pure » donne par thermolyse $ZrF_4\beta$ ou γ suivant la température (p. 22). La sublimation de ZrF_4, ainsi obtenu exempt de Fe, Al ou Ga, sur une paroi à 350°C au plus, donne d'abord $ZrF_4\alpha$ (p. 24). Il ne semble pas que le gradient de température créé sur le réfrigérant par le dépôt solide, puisse expliquer que dans un deuxième stade, ZrF_4 vapeur ne se condense pas en variété α mais en β (p. 25). Le dépôt de $ZrF_4\alpha$ sur une paroi à 25°C a quelques millimètres d'épaisseur lorsque les premiers cristaux

de $ZrF_4\beta$ apparaissent; il est douteux que la surface de ce dépôt soit à 430°C, température de la paroi sur laquelle ZrF_4 vapeur se condense sous les deux formes α et β (p. 24).

La cristallisation de $ZrF_4\alpha$, obtenu par fluoruration de $ZrCl_4$ ou par sublimation, pourrait être ensemencée par la phase oxyfluorure non stœchiométrique $ZrO_{0,44}F_{3,11}$ — $ZrO_{0,25}F_{3,50}$, quadratique, de rapport $\frac{c}{a}$ sensiblement égal à $\sqrt{2}$ (p. 47). Le paramètre $a = 7,86$ Å de $ZrF_4\alpha$, peu différent du paramètre $c = 7,68$ Å, est très voisin du paramètre $c = 7,89$ Å, de $ZrO_{0,25}F_{3,50}$. Cet oxyfluorure proviendrait de la fluoruration d'oxychlorure de zirconium, présent comme impureté, dans $ZrCl_4$, ou de l'action de vapeur d'eau, en traces, lors de la sublimation de ZrF_4.

Variété β. Stabilité. Symétrie cristalline.

Les diverses préparations de ZrF_4 fournissent toutes la variété β si la température est suffisamment élevée. Nous avons obtenu $ZrF_4\beta$, en général à partir de 410°C et exceptionnellement à partir de 300°C, par thermolyse de $ZrF_4.NH_4F\alpha$ et γ (p. 22). $ZrF_4\beta$ est obtenu dès 250°C par thermolyse sous azote sec de $ZrF_4.H_2O$, mais il est mélangé à des oxyfluorures (p. 34). La variété « amorphe » cristallise en $ZrF_4\beta$ à 500°C. Nous pensons que les transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\gamma \rightarrow \beta$ décelées à partir de 450°C (p. 26), sont des monotropies, les transformations inverses n'ayant jamais été observées.

Schulze [31], Zachariasen [32], puis Burbank et Bensey [33] ont étudié la structure cristalline de ZrF_4 : la symétrie est monoclinique et chaque maille contient 12 molécules (tableau XII).

Tableau XII. — $ZrF_4\beta$.

d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å) (Zachariasen).	d_{cal} (Å).	$h\ k\ l$.	$\frac{I}{I_0}$.	$KF^2_{ZrF_4}$ (cal).
6,89	6,836	6,872	1 1 0	tf	4
6,08	6,042	6,080	1 1 $\bar{1}$	tf	6
4,98	4,945	4,970	0 2 0	ttf	5
4,76	4,729	4,756	2 0 0	tf	20
3,89	3,861	3,884	0 2 1	F	100
3,87	3,842	3,866	1 1 1	m	44
3,84	3,816	3,843	2 0 $\bar{2}$	tf	29
3,64	3,617	3,636	3 1 $\bar{1}$	F	93
3,44	3,415	3,439	1 1 $\bar{2}$	TF	62
	3,418	3,436	2 2 0		99
3,275	3,254	3,275	3 1 $\bar{2}$	F	82
3,113	3,113	3,129	1 3 0	m	10
	3,091	3,113	0 0 2		97

TABLEAU XII (*suite*).

d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å) (Zachariasen).	d_{cal} (Å).	$h\ k\ l$.	$\frac{I}{I_0}$.	$KF^2_{UF_4}$ (cal).
3,045	3,026	3,043	1 3 $\bar{1}$	F	93
	3,021	3,040	2 2 $\bar{2}$		11
3,025	3,004	3,021	3 1 0	m	59
2,580	2,586	2,601	1 3 1	tf	2
	2,564	2,579	2 2 1		18
2,526	2,514	2,527	3 3 $\bar{1}$	tf	15
2,492	2,477	2,491	4 2 $\bar{2}$	f	34
2,479	2,464	2,481	3 1 $\bar{3}$	f	32
2,466	2,460	2,474	4 2 $\bar{1}$	f	2
	2,451	2,468	1 1 2		24
2,457	2,443	2,458	1 3 $\bar{2}$	tf	17
2,379	2,382	2,398	3 3 $\bar{2}$	f	1
	2,365	2,378	4 0 0		39
2,309	2,296	2,308	0 4 1	ttf	11
2,292	2,279	2,291	3 3 0	ttf	2
	2,279	2,292	5 1 $\bar{2}$		9
2,282	2,270	2,282	2 4 $\bar{1}$	tf	27
2,251	2,250	2,264	3 1 1	tf	13
	2,236	2,251	2 2 $\bar{3}$		17
2,203	2,191	2,202	2 4 0	ttf	10
2,171	2,166	2,180	4 2 $\bar{3}$	ttf	5
	2,157	2,169	5 1 $\bar{1}$		1
2,132	2,133	2,145	4 2 0	tf	2
	2,120	2,133	5 1 $\bar{3}$		11
2,087	2,085	2,098	2 0 2	ttf	3
	2,075	2,087	2 4 $\bar{2}$		7
2,026	2,014	2,027	3 3 $\bar{3}$	tf	10
2,019	2,007	2,020	1 3 2	tf	10

Les raies faibles de $ZrF_4\beta$ n'ont pas pu être indexées en utilisant les paramètres indiqués par Schulze ou Burbank. On remarque un faible décalage entre les valeurs des distances interréticulaires d_{hkl}, observées et celles calculées à partir des données de Zachariasen. Les coïncidences sont nettement meilleures après une légère rectification des paramètres. Les indices de Miller h, k, l, recherchés par tâtonnement, vérifient les conditions d'extinction du groupe de Schoenflies C^5_{2h} (groupe spatial C 2/c). Les structures de ZrF_4 et de UF_4 étant identiques ([32], [34]), nous vérifions que les intensités observées pour les raies h, k, l du spectre de $ZrF_4\beta$ varient comme les carrés des facteurs de structure F_{hkl} des plans réticulaires de UF_4 [34]. La densité de $ZrF_4\beta$ déhafnié, $d_4^{24} = 4{,}56$, déterminée sur des cristaux sublimés deux fois, est voisine des différentes valeurs calculées (tableau XIII).

Tableau XIII.

Données cristallographiques sur ZrF_4.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	Groupe de Schoenflies.	Densité (cal).
(I).....	9,47$_9$	9,89$_0$	7,65$_5$	94°29′	C_{2h}^6	4,66
(II).....	11,71$_4$	9,89$_0$	7,65$_5$	126°09′	C_{2h}^6	4,65
(III).....	9,57	9,93	7,73	94°28′	C_{2h}^6 ou C_s^4	4,55
$ZrF_4\beta$.....	11,78	9,94	7,71	126°09′	C_{2h}^6	4,57

(I) d'après Schulze [31].
(II) » Zachariasen [32].
(III) » Burbank et Bensey [33].

En résumé, les auteurs antérieurs ont probablement eu affaire à la variété β de ZrF_4. Monoclinique, cette variété a comme paramètres probables : $a = 11{,}78$ Å, $b = 9{,}94$ Å, $c = 7{,}71$ Å, $\beta = 126°09'$.

III. — HYDRATES ET FLUORHYDRATES DE FLUORURE DE ZIRCONIUM [26].

Notre travail a utilisé le « monohydrate » $ZrF_4.H_2O$ comme intermédiaire. Ce chapitre concerne la préparation de ce corps, sa thermolyse et une étude des composés $ZrF_4.HF.nH_2O$.

Préparation de $ZrF_4.H_2O$ à partir du zirconium-fluorhydrate.

On part généralement de zirconium « Kroll » en poudre, plus rarement de « Van Arkel » déhafnié en plaquettes.

Le zirconium (1 g) est attaqué par l'acide fluorhydrique 40 % (4 ml) dans une capsule de platine. La réaction, violente surtout avec la poudre, fournit une solution limpide qui est concentrée vers 80-100°C pour amorcer la cristallisation. Après refroidissement, les cristaux baignent dans la solution mère (S). On obtient trois produits suivant le mode opératoire :

— 1° Des cristaux de composition variable entre $ZrF_4.HF.4{,}1H_2O$ et $ZrF_4.1{,}15HF.4{,}9H_2O$, suivant les préparations, par expression de la solution (S) entre deux feuilles de papier filtre.

— 2° $ZrF_4.HF.3H_2O$, par addition à la solution (S) d'un volume double d'acétone, filtration, lavage des cristaux à l'acétone et séchage par un courant d'azote sec.

— 3° $ZrF_4.HF.2H_2O$ par évaporation de la solution (S) à 20°C sous vide (0,2 mm de mercure) en présence de sulfate de calcium (« driérite »).

La courbe (*fig.* 12), obtenue par thermogravimétrie isotherme à 15°C de $ZrF_4.1{,}15HF.4{,}9H_2O$ sous courant d'azote sec, présente une cassure

nette pour la composition $ZrF_4.HF.4H_2O$. La perte de poids se ralentit ensuite, surtout après le passage par $ZrF_4.HF.3H_2O$.

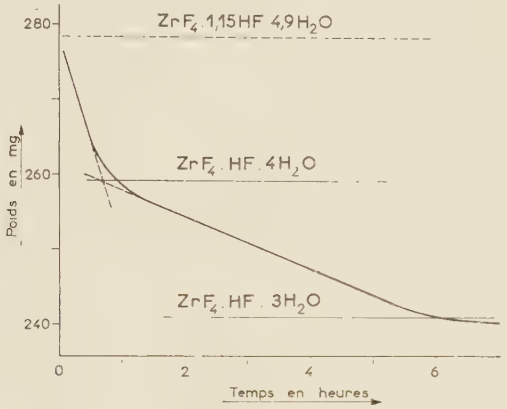

Fig. 12. — Thermogravimétrie de $ZrF_4.1{,}15\,HF.4{,}9\,H_2O$ à 15°C.

La thermolyse est poursuivie en élevant la température de 12°C/h (*fig.* 13). Les deux paliers intermédiaires correspondent respectivement à $ZrF_4.HF.2H_2O$ et $ZrF_4.H_2O$. Si, dès le début de la thermolyse, la température est élevée de 12°C/h, des cassures nettes marquent les passages par $ZrF_4.HF.4H_2O$, $ZrF_4.HF.3H_2O$ et $ZrF_4.HF.2H_2O$.

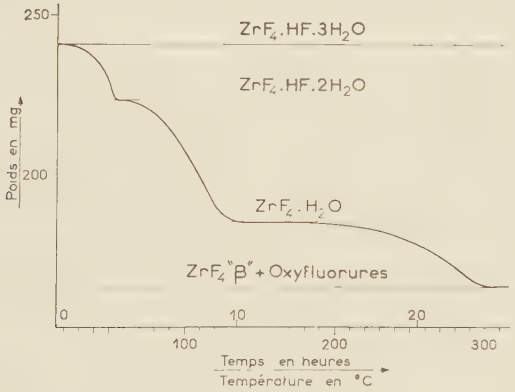

Fig. 13. — Thermogravimétrie de $ZrF_4.HF.3H_2O$

En résumé, sous azote sec, $ZrF_4.HF.4H_2O$ perd successivement deux H_2O dès 15°C, puis à partir de 55°C simultanément HF et H_2O :

$$ZrF_4.HF.4H_2O \xrightarrow{t<15°C} ZrF_4.HF.3H_2O \xrightarrow{15°C} ZrF_4.HF.2H_2O \xrightarrow{55°C} ZrF_4.H_2O$$

$ZrF_4.H_2O$, quadratique [35], peut être préparé en chauffant vers 100°C sous courant d'azote sec, les cristaux obtenus par concentration d'une solution de zirconium dans l'acide fluorhydrique 40 %. L'évaporation de cette solution à l'air libre, donne le monohydrate avec un défaut en fluor d'environ 3 %.

Les fluorhydrates $ZrF_4.HF.nH_2O$ abandonnés à l'air vers 20°C, fournissent $ZrF_4.3H_2O$, monoclinique [36], en deux semaines environ.

La position et l'intensité relative des raies de diffraction X de $ZrF_4.1{,}15\,HF.4{,}9\,H_2O$ et $ZrF_4.HF.nH_2O$, $n = 4$, 3 ou 2, sont sensiblement identiques. Ces raies sont très fines pour le tétrahydrate (tableau XIV). Au contraire. $ZrF_4.HF.2H_2O$ donne un spectre flou.

TABLEAU XIV. — $ZrF_4.HF.4H_2O$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).
TF.....	8,72	m.....	2,915	tf.....	2,333
F.....	5,46	tf.....	2,900	f.....	2,233
m.....	4,99	f.....	2,867	m.....	2,193
F.....	4,88	m.....	2,766	f.....	2,184
m.....	4,35	f.....	2,729	f.....	2,176
m.....	3,82	m.....	2,635	f.....	2,145
f.....	3,70	tf.....	2,576	tf.....	2,112
TF.....	3,24	tf.....	2,495	f.....	2,052
f.....	3,17	ttf.....	2,436	m.....	1,999
m.....	3,00	f.....	2,378	tf.....	1,986

Les cristaux, auxquels l'analyse chimique conduit à attribuer une composition variable entre $ZrF_4.1{,}15\,HF.4{,}9\,H_2O$ et $ZrF_4.HF.4{,}1\,H_2O$, sont probablement du $ZrF_4.HF.4H_2O$ souillé de solution mère (S).

Travaux antérieurs. — 1° Un fluorhydrate d'hydratation variable, de $ZrF_4.HF.3{,}5\,H_2O$ à $ZrF_4.HF.6H_2O$ a été isolé par concentration d'une solution fluorhydrique de ZrF_4 (Waters) [36]. Sa « déshydratation lente » fournit, d'après cet auteur, $ZrF_4.HF.3H_2O$. Le spectre de diffraction X du fluorhydrate de départ s'identifie — abstraction faite d'une raie forte et de quelques raies très faibles — à ceux de nos produits $ZrF_4.HF.nH_2O$. Nous obtenons, mélangé à $ZrF_4.HF.nH_2O$ et $ZrF_4.H_2O$ un composé (I), qui donne le même spectre de diffraction X que $ZrF_4.HF.3H_2O$ isolé par Waters. Il est fourni par évaporation à l'air libre vers 50-60°C de la solution d'attaque du zirconium par HF 40 %. Ce mélange donne par thermolyse à l'air vers 80-100°C le « monohydrate » $ZrF_4.H_2O$, présentant un défaut en fluor (3 % au plus) par

suite d'une hydrolyse partielle. Le composé (I) ne s'est pas manifesté sous courant d'azote sec.

— 2° $ZrF_4.HF.3H_2O$ a été obtenu par évaporation sous vide, à la température ambiante, d'une solution de zircone hydratée dans HF 40 % $\left(\text{rapport atomique } \frac{Zr}{F} \text{ compris entre } \frac{1}{5,5} \text{ et } \frac{1}{8}\right)$ et séparation des cristaux de la solution mère (Kolditz et Feltz) [37]. Le spectre de diffraction X n'est pas publié. Sous acétone, ce fluorhydrate donne $ZrF_4.H_2O$.

— 3° $ZrF_4.HF.4H_2O$ a été obtenu dans le système $HF — ZrF_4 — H_2O$ à 25°C (Nikolaev et coll.) [38]. Il perd successivement deux H_2O à 60 et 100°C, puis simultanément H_2O et HF à 125°C. A l'air, ce fluorhydrate perd seulement de l'eau. Son spectre de diffraction X est très voisin de celui que nous avons obtenu pour $ZrF_4.HF.nH_2O$, $n = 4$, 3 ou 2. A peu de choses près, température de thermolyse, stabilité à l'air, nos composés s'identifient à ceux de Nikolaev et coll.

Préparation de $ZrF_4.H_2O$ à partir de ZrO_2. Trihydrate.

Nous attaquons indifféremment à l'acide fluorhydrique, la zircone obtenue par oxydation du zirconium « Kroll » (p. 3) et la zircone « amorphe » préparée à partir de $ZrOCl_2.8H_2O$ (p. 3), HF, 20 ou 40%, à 20°C, dissout assez violemment la zircone « amorphe ». Il faut opérer à l'ébullition avec un grand excès d'acide, si la zircone a été obtenue par pyrolyse.

$ZrF_4.HF.nH_2O$, $n = 4$, 3 ou 2, est obtenue à partir de solutions contenant un grand excès d'acide fluorhydrique (10 ml HF 40 % pour 3 g de zircone « amorphe ») par les méthodes décrites pour sa préparation à partir de solution de Zr dans HF (p. 30).

$ZrF_4.3H_2O$ cristallise par évaporation à l'air libre vers 50°C, d'une solution de $ZrF_4.HF.nH_2O$ dans le minimum d'eau. Le trihydrate est obtenu en évaporant, de même, une solution faiblement fluorhydrique de zircone (20 ml HF 20 %, 5 g zircone « amorphe »). Il présente toujours un défaut en fluor, de 1 à 2 %. Chauffé sous courant d'azote sec, avec une élévation de température de 12°C/h, il perd du poids dès 80°C et donne, vers 160°C, le monohydrate partiellement hydrolysé (*fig.* 14). Le spectre de diffraction X que nous obtenons de ce dernier est identique à celui de $ZrF_4.H_2O$. L'analyse chimique conduit à la composition $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$ ou $ZrO_{0,075}F_{3,85}.1{,}07\,H_2O$, en admettant que Zr conserve la valence 4+. Par analogie avec $Zr(OH)F_3.H_2O$ et $Zr(OH)F_2.H_2O$ isolés par Kolditz et Feltz [37], nous adopterons la notation $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$. Dans des conditions comparables d'Eye et coll. [35] ont obtenu du monohydrate avec un défaut en fluor de 3,5 %.

Obtention de ZrF_4 à partir du « monohydrate ».

La thermolyse de $Zr(OH)_{0,15}F_{3,50}H_2O$ sous courant d'azote sec, commence vers 200°C (*fig.* 14) et aboutit vers 320°C à $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ plus ou moins pur. La diffraction X montre parfois, à côté de $ZrO_{0,25}F_{3,50}$, $ZrF_4\beta$ et $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ (p. 43) en phases faibles ([3]).

La thermolyse de $ZrF_4.H_2O$ sous courant d'azote sec, avec élévation de température de 12°C/h, débute vers 180°C et aboutit vers 300°C à un mélange de $ZrF_4\beta$, phase forte, $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ et $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ phases faibles (*fig.* 13).

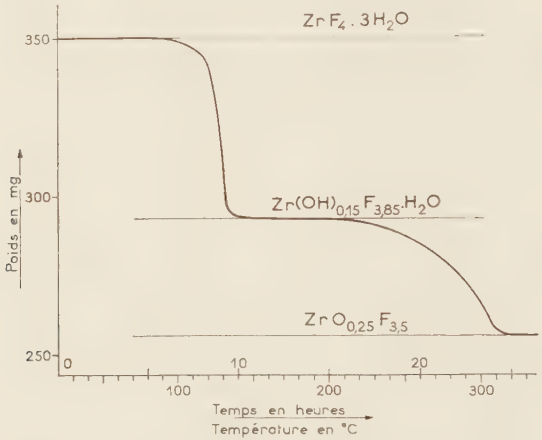

Fig. 14. — Thermogravimétrie de $ZrF_4.3H_2O$.

La thermolyse isotherme donne en dessous de 300°C un produit mal cristallisé et est limitée à 600°C par la sublimation du fluorure de zirconium. Le titre en oxygène du mélange de $ZrF_4\beta$ et d'oxyfluorures, obtenu entre 250 et 600°C, varie suivant les conditions de la thermolyse, de 0,2 à 0,6 % (titre d'un mélange contenant environ 1 à 3 g de ZrO_2 pour 100 g). Le plus faible titre en oxygène est obtenu entre 400 et 500°C. Le tube laboratoire, balayé par un courant d'azote sec de 200 ml/mn, comporte à chaque extrémité une grande nacelle d'anhydride phosphorique. Les raies les plus intenses des spectres de diffraction X des oxyfluorures apparaissent alors très faiblement.

$ZrF_4\beta$ est obtenu pur par thermolyse de $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}H_2O$ ou de $ZrF_4.H_2O$ sous courant de gaz fluorhydrique dilué par 10 à 20 % d'azote, après 1 h 30 mn à 250°C puis 2 h 30 mn à 400°C [39]. Le fluorure

([3]) Nous avons négligé de noter les oxyfluorures sous la forme de phases non stœchiométriques, ce caractère n'apparaissant pas ici.

d'hydrogène, condensé à — 80°C, est ramené à la température ambiante et entraîné par un courant d'azote sec dans le tube laboratoire, le refroidissement est effectué sous azote.

Travaux antérieurs. — Divers auteurs ont étudié la thermolyse du fluorure de zirconium « monohydraté », ils obtiennent $ZrO_{0,25}F_{3,50}$

Plusieurs phases insolubles ont été préparées par attaque du zirconium par l'eau régale fluorhydrique (Chapman et Woodriff) [40]. L'une de ces phases, de rapport $\frac{F}{Zr}$ compris entre 3,54 et 3,97, fournit le même spectre de diffraction X que $ZrF_4.H_2O$. Elle donne, par thermolyse à l'air, $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ Le spectre de diffraction X de ce dernier n'est pas publié.

La thermolyse sous azote sec de $ZrF_4.H_2O$ obtenu par action de l'acide fluorhydrique sur $ZrOCl_2.8H_2O$ fournit $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ [36]. Ce produit donne un spectre de diffraction X différent de celui de l'oxyfluorure de même composition que nous préparons par thermolyse de $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$. Les raies du spectre que nous obtenons semblent figurer, à côté d'autres raies, dans la représentation schématique du spectre de $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ publiée par Kolditz et Feltz [37].

La thermolyse de $ZrF_4.H_2O$, obtenu par chauffage de $ZrF_4.HF.2H_2O$ ou de $ZrF_4.3H_2O$, a fourni $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ ([38], [41]). D'après les courbes thermogravimétriques (absence de palier en fin d'expérience) il ne semble pas que les auteurs aient opéré à l'abri de l'humidité atmosphérique. Les spectres de diffraction X de $ZrO_{0,250}F_{3,50}$ obtenus par Nikolaev et coll. [38] et par Buslaev et coll. [41] sont identiques, mais ils diffèrent de celui publié par Kolditz et Feltz [37] et du spectre que nous avons obtenu. On y retrouve les principales raies de $ZrF_4\beta$.

Thermolyse du monohydrate sous air humide.

$ZrF_4.H_2O$ provenant de la thermolyse de $ZrF_4.HF.nH_2O$ à 80°C sous azote sec, est chauffé sous courant de 50 ml/mn d'air saturé de vapeur d'eau à 20°C, avec une élévation de température de 12°C/h. La perte de poids débute vers 150°C. La première cassure de la courbe (*fig.* 15) correspond à $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.0,8H_2O$ — ou $ZrO_{0,075}F_{3,85}.0,88H_2O$, (voir $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$, p. 33) —. Le spectre de diffraction X nous paraît identique à celui de $ZrF_4.H_2O$. Une anomalie vers 275°C correspond au passage par un composé fugace (I), mélangé à $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.0,8H_2O$ et à $ZrOF_2$ Une autre cassure vers 360°C marque approximativement l'oxyfluorure $ZrOF_2$. On aboutit à la zircone monoclinique.

Le composé (I) a été obtenu en phase très forte, par chauffage à l'air libre du monohydrate. Ce dernier est préparé, avec un défaut en fluor d'environ 3 %, par dissolution de zircone « amorphe » (p. 3) dans l'acide fluorhydrique et évaporation de la solution à l'air vers 100°C. A l'étuve vers 170°C, le monohydrate donne en plusieurs jours, après passage par

le composé (I), un produit mal cristallisé de composition voisine de $ZrOF_2$. Pour la composition $Zr(OH)_{0,67}F_{3,33}$, l'analyse par diffraction X montre le composé (I), phase forte, à côté du « monohydrate » et de $ZrOF_2$, phases très faibles.

Le spectre de diffraction X du composé (I) a été indexé dans le système orthorhombique $a = 9{,}68$ Å, $b = 7{,}96$ Å et $c = 6{,}64$ Å (tableau XV). $Hf_3(OH)_2F_{10}$ (ou $Hf_3OF_{10}.H_2O$), obtenu pur dans les mêmes conditions, fournit un spectre de diffraction X semblable. Ses paramètres sont très voisins : $a = 9{,}60$ Å, $b = 7{,}88$ Å, $c = 6{,}58$ Å et sa densité mesurée, $d_4^{24} = 5{,}08$, correspond à 2 molécules par maille (densité calculée : 5,07).

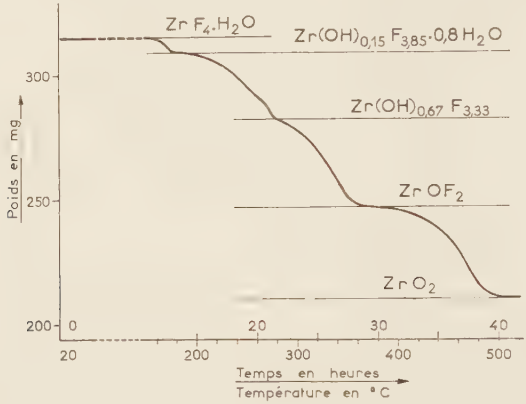

Fig. 15. — Thermogravimétrie de $ZrF_4.H_2O$ sous air humide.

Par analogie, nous pensons donc que le composé (I) a pour composition $Zr_3(OH)_2F_{10}$ (ou $Zr_3OF_{10}.H_2O$) et que chaque maille contient 2 molécules. Chauffé à 400°C sous courant d'azote sec (100 ml/mn), il donne un mélange d'oxyfluorures riche en $ZrO_{0,25}F_{3,5}$.

Si le « monohydrate » est chauffé à l'air vers 300°C le passage par $Zr_3(OH)_2F_{10}$ n'est pas net. On obtient une phase non stœchiométrique dont la composition voisine de $ZrOF_2$ peut s'en écarter légèrement par augmentation de la teneur en oxygène. Les limites sont difficiles à préciser, par suite de la présence de composés non identifiés en très faibles proportions. A l'air, cette phase se dégrade en zircone monoclinique dès 325°C.

Travaux antérieurs. — Chauvenet [4] a préparé $ZrOF_2$ dès 1920 en chauffant au-dessus de 140°C $ZrF_4.H_2O$, formulé par erreur $ZrOF_2.2HF$. Tananaev et coll. [42] ont indiqué la filiation :

$$ZrF.H_2O \xrightarrow[262\text{-}267°C]{-HF} Zr(OH)F_3 \xrightarrow[304\text{-}306°C]{HF} ZrOF_2$$

sans avoir étudié ces composés par diffraction X. Nikolaev et coll. [38] ont précisé dernièrement que cette filiation s'effectue à l'air.

TABLEAU XV. — $Zr_3(OH)_2F_{10}$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
F	4,84	4,840	2 0 0
F	4,51	4,511	1 1 1
F	3,98	3,980	0 2 0
F	3,32	3,320	0 0 2
f	3,075	3,074	2 2 0
TF	2,727	2,727	3 1 1
tf	2,551	2,550	0 2 2
ttf	2,386	2,388	1 3 1
f	2,255	2,255	2 2 2
f	2,082	2,082	1 1 3
ttf	2,065	2,068	4 2 0
TF	1,992	1,990	0 4 0
m	1,955	1,955	4 0 2
		1,949	1 4 0
tf	1,838	1,840	2 4 0
m	1,806	1,810	5 1 1
		1,796	2 2 3
m	1,777	1,779	3 1 3
		1,774	2 4 1

Waters [36] a obtenu un mélange de différentes phases par action de la vapeur d'eau sur ZrF_4 à 200°C. Le spectre de diffraction X de la phase B s'identifie à peu de choses près à celui de $Zr_3(OH)_2F_{10}$. Cet auteur a confirmé le spectre de $ZrOF_2$ que nous avions publié auparavant [15] et a constaté, lui aussi, des écarts avec la composition théorique $ZrOF_2$.

Les spectres indiqués pour $ZrOF_2$ par Kolditz et Feltz [37], puis par Buslaev et coll. [41] ne concordent pas; ils diffèrent de celui que nous avons obtenu pour le même composé. Certaines raies fortes sont cependant communes aux trois spectres.

IV. — OXYFLUORURES DE ZIRCONIUM [43].

Après avoir obtenu $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ et $ZrOF_2$ par thermolyse, respectivement de $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$ sous azote sec, et de $ZrF_4.H_2O$ ou $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}H_2O$ sous air humide, nous avons étudié la fixation de ZrF_4 vapeur sur ZrO_2, la réaction entre ZrF_4 solide et ZrO_2, puis la thermolyse des composés du type ZrO_xF_{4-2x} ($0 \leq x \leq 2$).

Fixation de ZrF_4 vapeur sur ZrO_2.

Mode opératoire. — Une petite nacelle de platine contenant de la zircone « pure » (p. 3) (200 mg) est placée au centre d'une nacelle plus grande dont chaque extrémité est garnie de ZrF_4 (3 ou 4 g). L'ensemble

est chauffé entre 650 et 850°C sous azote. ZrF_4 se sublime lentement et sa vapeur réagit avec la zircone. Après un temps de chauffe variable, de 20 mn à 20 h suivant l'expérience — d'autant plus court que la température est plus élevée — le tube laboratoire est refroidi extérieurement par un jet d'air comprimé. La masse de ZrF_4 fixée est déduite du gain de poids de la petite nacelle. Après broyage et homogénéisation, un prélèvement du contenu de cette dernière, est analysé par diffraction X. La fixation de ZrF_4 est poursuivie en répétant cinq fois l'opération. Le produit final est soumis à l'analyse chimique pour contrôle.

Remarques. — 1° Durant la fixation de ZrF_4, le contenu de la nacelle se dilate, sa surface durcit et se colmate. La vapeur de ZrF_4 n'atteignant plus les couches profondes de ce contenu, la fixation se ralentit et le produit recueilli n'est plus homogène. L'opération par étapes permet d'y remédier.

— 2° L'échantillon doit être maintenu au moins 20 mn à la température de travail, sinon la fixation de ZrF_4 au cours de la montée en température, qui dure de 40 à 60 mn, devient relativement trop importante.

Résultats. — La famille de courbes isothermes (*fig.* 16) représentant le nombre N de moles de ZrF_4 fixées par mole de ZrO_2, en fonction de la température et du temps de chauffage, permet les constatations suivantes :

— La vitesse de fixation augmente avec la température : celle-ci accroît la pression de ZrF_4 vapeur (*fig.* 10) et doit faciliter sa diffusion dans les grains de ZrO_2.

— Le maximum de ZrF_4 fixé correspond à un rapport $N = 4{,}8$, atteint à 750°C. A plus basse température la fixation semble limitée par une mauvaise diffusion de ZrF_4. A température plus élevée elle est limitée par la décomposition (p. 47).

— La fixation de ZrF_4 sur ZrO_2 est continue; le passage par des intermédiaires ne se manifeste pas sur les courbes.

Trois phases non stœchiométriques se forment successivement, d'après la différenciation des spectres de diffraction X. Le domaine d'existence de chacune d'elles a été déterminé approximativement; les points représentatifs ne sont pas portés sur la figure 16. La première, à 650°C, correspond à la fixation de 0,5 à 0,8 mole de ZrF_4 par mole de ZrO_2. Son spectre de diffraction X est semblable à celui de $ZrOF_2$, les raies étant seulement un peu resserrées — plus ou moins suivant la composition —. La seconde correspond à la fixation de 2 à 3 moles de ZrF_4 par mole de ZrO_2 et la troisième à la fixation d'eau moins 4 moles de ZrF_4. Les domaines pour lesquels N est compris entre 0 et 0,5, 0,8 et 2, 3 et 4 sont biphasés.

Réaction entre ZrF_4 solide et ZrO_2.

Le fluorure de zirconium $ZrF_4\beta$ est préparé par déshydratation, sous gaz fluorhydrique, de son « monohydrate » obtenu par évaporation à l'air libre, vers 100°C, d'une solution de zirconium « Kroll » dans l'acide fluorhydrique 40 % (p. 34). La zircone est fournie par calcination à 700°C de $ZrOCl_2.8H_2O$ (p. 3).

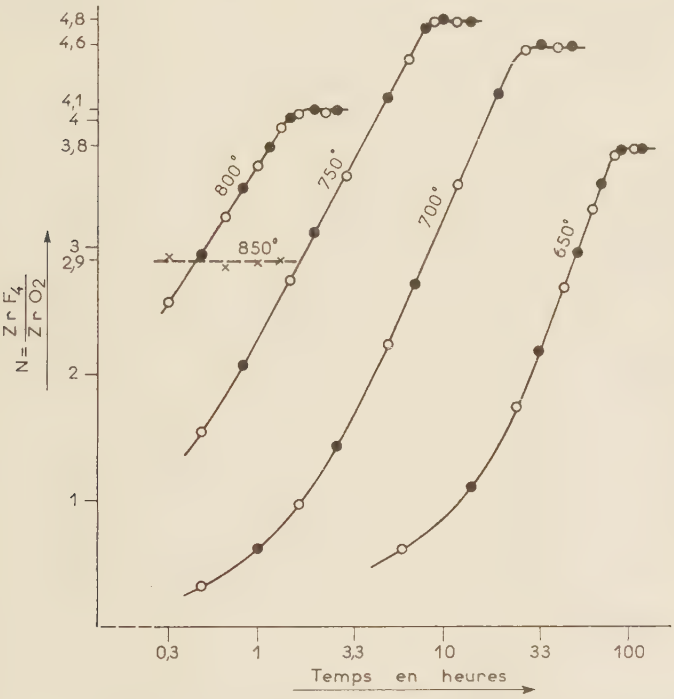

Fig. 16. — Fixation de ZrF_4 vapeur sur ZrO_2.

Un mélange de ZrF_4 et de ZrO_2, en proportions variables d'une expérience à l'autre, broyé et homogénéisé, est placé dans un petit tube de platine dont une extrémité est soudée et l'autre coiffée d'un bouchon. Un jeu de 0,2 mm est laissé entre le tube et le bouchon afin d'éviter l'adhérence lors du chauffage.

Ce mélange peut fixer ou perdre du ZrF_4, à partir de 600°C, suivant l'atmosphère dans lequel il est placé : ZrF_4 vapeur ou azote respectivement. Pour éviter ces variations de composition, le tube est couché dans une nacelle et son bouchon est recouvert par plusieurs grammes d'un mélange ZrF_4 — ZrO_2 préalablement chauffé, ayant sensiblement la composition du mélange contenu dans le tube. L'ensemble est chauffé

sous azote sec. Dans ces conditions, la variation de poids d'un mélange de 10 g, après 30 mn à 750°C, est inférieure à 20 mg.

Le mélange de ZrF_4 et de ZrO_2 commence à réagir vers 500°C, s'il est comprimé en pastilles sous 20 t/cm². La réaction, incomplète après 24 h à 550°C, est pratiquement insensible à l'augmentation de la durée de chauffe. Elle est complète en 15 h à 650°C. A partir de cette température, il n'est plus nécessaire d'opérer avec des pastilles : les poudres initialement tassées dans le tube se dilatent en réagissant, se compriment elles-mêmes et se frittent; le fluorure agit au moins partiellement à l'état de vapeur.

En prolongeant la chauffe pendant plusieurs jours entre 550°C et 700°C, et en faisant varier la vitesse de refroidissement, nous n'avons pas obtenu de monocristaux utilisables en diffraction X.

Une étude comparative des spectres de diffraction X et de la densité, en fonction de la composition, a été faite sur 10 g de mélange chauffés à 750°C pendant 30 mn. La densité est déterminée avant et après réaction. Pour un même produit deux déterminations — utilisant 4 g chacune — sont effectuées. Elles concordent à 0,01 près.

Les courbes (*d*) et (D) (*fig.* 17) représentent les variations de la densité respectivement avant et après chauffage, en fonction de la composition définie par le rapport molaire initial $c = \frac{ZrF_4}{ZrF_4 + ZrO_2}$.

La courbe (*d*) est une portion d'hyperbole équilatère. La courbe (D) présente quatre segments rectilignes limités par les points :

$A(c_A = 0,\ D_A = 5,68)$, $B(c_B = 0,35,\ D_B = 4,60)$, $E(c_E = 0,43,\ D_E = 4,52)$,
$F(c_F = 0,67,\ D_F = 3,99)$ et $G(c_G = 1,\ D_G = 4,55)$.

Domaine AB ($0 < c < 0,35$).

Il correspond à un mélange de deux phases, 1 + 2 (*fig.* 17), en proportions variables. Si ce mélange était constitué de ZrO_2 [point A ($c_A = 0$)] et de $ZrO_{1,30}F_{1,40}$ [point B ($c_B = 0,35$)], la branche AB de la courbe (D) serait un tronçon d'hyperbole équilatère et non un segment de droite. Ce tronçon (d_1) a été tracé de deux manières, en utilisant le calcul et la détermination de densité des mélanges non chauffés de ZrO_2 et $ZrO_{1,30}F_{1,40}$. Les deux tracés se superposent aux erreurs d'expériences près et se distinguent nettement du segment de droite AB.

Si les mélanges de ZrO_2 et de $ZrO_{1,30}F_{1,40}$ sont chauffés dans les conditions habituelles, la densité de chaque mélange augmente et son point représentatif passe du tronçon d'hyperbole (d_1) au segment de droite AB. Bien que nous n'ayons pas observé de variations dans les spectres de diffraction X, il faut admettre que durant la chauffe ZrO_2 et $ZrO_{1,30}F_{1,40}$ réagissent. Une diffusion partielle des anions dans l'état

solide peut être la cause de cette anomalie. Cette hypothèse s'accorde avec la dissolution de ThF_4 dans ThO_2 à 900°C, mise en évidence par d'Eye [44]. Cet auteur a pu observer de la thorine cristallisée dans laquelle des atomes F se sont substitués aux atomes O partiellement et au hasard; les rayons des anions F^- et O^{2-} étant voisins, respectivement 1,36 et 1,40 Å (L. Pauling) [45]. La neutralité électrique est assurée par des atomes F logés dans les interstices du réseau.

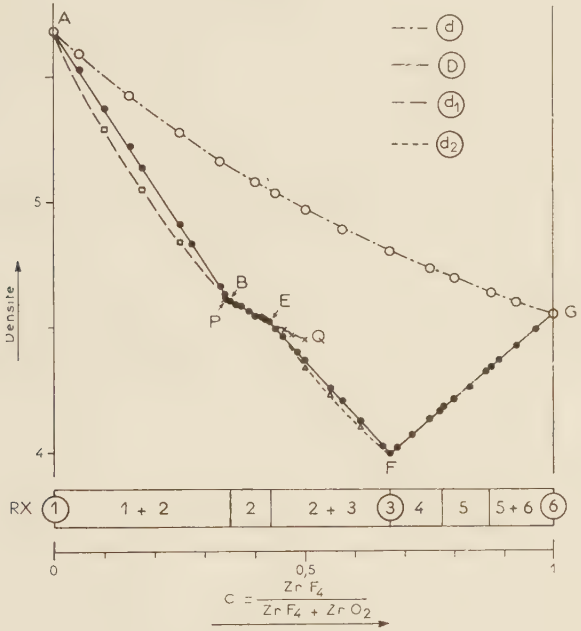

Fig. 17. — Variation de la densité des oxyfluorures en fonction de la composition.

d, mélanges ZrO_2 — ZrF_4 non chauffés;
D, mélanges ZrO_2 — ZrF_4 chauffés à 750°C;
d_1, mélanges ZrO_2 — $ZrO_{1,30}F_{1,40}$ non chauffés;
d_2, mélanges $ZrO_{1,14}F_{1,72}$ — $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ non chauffés.

Domaine BE ($0{,}35 \leq c \leq 0{,}43$).

Il correspond à une seule phase, 2 (*fig.* 17), de limites $ZrO_{1,30}F_{1,40}$ ($c = 0{,}35$) et $ZrO_{1,14}F_{1,72}$ ($c = 0{,}43$), à 750°C. Ce domaine s'étend si la température s'abaisse; à 650°C ses limites sont :

— $ZrO_{1,33}F_{1,33}$ ($0{,}5\ ZrF_4/ZrO_2$), et $ZrO_{1,11}F_{1,78}$ ($0{,}8\ ZrF_4/ZrO_2$), si cette phase est obtenue par fixation de ZrF_4 vapeur sur ZrO_2 (p. 38);

— $ZrO_{1,32}F_{1,37}$ (D = 4,61, point P, *fig.* 16), $ZrO_{1,08}F_{1,84}$ (D = 4,49, *fig.* 16) à partir de mélanges solides ZrF_4 — ZrO_2.

La phase 2 (D = 4,47), additionnée d'une très faible proportion de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$, est obtenue par compression puis chauffage à 620°C pendant 24 h. d'un mélange de ZrF_4 et ZrO_2 de composition moyenne $ZrO_{1,05}F_{1,90}$.

Enfin, $ZrOF_2$ (D = 4,45, point Q, *fig.* 16) est fourni presque pur, à 300°C, par thermolyse de $ZrF_4.H_2O$ à l'air libre (p. 36).

Le spectre de diffraction X de cette phase 2 n'a pas pu être indexé (tableau XVI). Les raies s'écartent très faiblement lorsque la composition varie de $ZrO_{1,32}F_{1,37}$ à $ZrOF_2$. Il est cependant possible d'étudier les variations du nombre n d'atomes de zirconium et du nombre total n' d'atomes d'oxygène et de fluor par maille, en admettant que le volume de cette maille reste constant. Le premier, égal au nombre de molécules ZrO_xF_y par maille ($2x + y = 4$), a pour expression $n = \frac{kD}{M}$ avec $k = vN$ (v, volume de la maille; N, nombre d'Avogadro; D, densité; M, masse moléculaire de ZrO_xF_y). Le second a pour expression

$$n' = (x + y)\,n.$$

— Au point P, composition $ZrO_{1,32}F_{1,37}$ le nombre de Zr par maille est

$$n_P = \frac{4,61\,k}{138,3} = 3,33.10^{-2}\,k.$$

Le nombre total de F et O est

$$n'_P = 2,69\,n_P = 8,96.10^{-2}\,k.$$

— En Q, composition $ZrOF_2$:

$$n_Q = \frac{4,45\,k}{145,2} = 3,06.10^{-2}\,k \qquad \text{et} \qquad n'_Q = 3\,n_Q = 9,18.10^{-2}\,k.$$

Tableau XVI. — $ZrO_{1,30}F_{1,40}$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).
ttf.....	6,64	ttf.....	2,706	m.....	1,923
tf.....	5,81	m.....	2,563	f.....	1,870
ttf.....	5,27	f.....	2,526	ttf.....	1,846
F.....	4,08	f.....	2,118	ttf.....	1,817
F.....	3,30	ttf.....	2,070	F.....	1,733
m.....	3,22	m.....	2,038	f.....	1,718
ttf.....	2,767	ttf.....	1,928	m.....	1,702

Lorsque la composition varie de $ZrO_{1,32}F_{1,37}$ à $ZrOF_2$, si le volume de la maille restait constant, le nombre d'atomes Zr par maille diminuerait de 8,1 % et le nombre total d'atomes F et O augmenterait de 2,5 %. En fait, la maille se contracte très faiblement : la diminution

du nombre des Zr est légèrement plus forte et l'augmentation du nombre de F et O légèrement plus faible que les valeurs annoncées. Il est probable que les atomes de fluor et d'oxygène se remplacent statistiquement et que le nombre des atomes de zirconium par maille diminue pour conserver la neutralité électrique.

Remarque. — Durant la rédaction de ce Mémoire nous avons eu connaissance des publications de Williams et Weaver ([46], [47]). Ces auteurs ont obtenu un « fluorure de zirconyle » par chauffage entre 500 et 700°C de mélange équimoléculaire $ZrO_2 - - ZrF_4$. Le spectre de diffraction X, différent de ceux de ZrF_4 et de ZrO_2, n'est pas publié.

Domaine CF ($0{,}43 < c < 0{,}67$).

Il correspond à un mélange de deux phases 2 + 3 en proportions variables, qui seraient $ZrO_{1{,}14}F_{1{,}72}$ représenté par C ($c_C = 0{,}43$) et $ZrO_{0{,}67}F_{2{,}67}$ représenté par F ($c_F = 0{,}67$) si la branche CE de la courbe (D) était une portion d'hyperbole. Cette portion (d_2), tracée (*fig.* 17) par le calcul et par la détermination de densité de mélanges non chauffés de $ZrO_{1{,}14}F_{1{,}72}$ et de $ZrO_{0{,}67}F_{2{,}67}$ se distingue du segment de droite CE. Après chauffage, les points représentatifs passent de (d_2) à (D_{CF}). Comme dans le domaine AB, une diffusion partielle des anions dans l'état solide peut être la cause de cette anomalie.

Domaine FG ($0{,}67 \leq c \leq 1$).

L'analyse par diffraction X distingue quatre zones contrairement à la densité :

— 1re *zone* $c \neq 0{,}67$. Elle correspond au composé $ZrO_{0{,}67}F_{2{,}67}$ (phase 3, *fig.* 17) dont les raies du spectre de diffraction X, indexées dans le système cubique simple (tableau XVII), s'accordent avec un paramètre $a \neq 3{,}99$ Å. La densité, D = 3,99, correspond à une « molécule » par maille, de composition moyenne $ZrO_{0{,}67}F_{2{,}67}$ (densité calculée : 3,99). Chaque maille contient un atome de zirconium et il est probable que les atomes d'oxygène et de fluor sont répartis statistiquement dans les mêmes sites des mailles, à raison de 8 F et 2 O pour 3 Zr.

Tableau XVII. — $ZrO_{0{,}67}F_{2{,}67}$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$h\ k\ l$.	a (Å).
TF	3,99	1 0 0	3,99
m	2,824	1 1 0	3,994
tf	2,303	1 1 1	3,989
m	2,008	2 0 0	3,988
F	1,784	2 1 0	3,989
m	1,628	2 1 1	3,988
m	1,411	2 2 0	3,990

Les structures de MoF_3 et TaF_3, $TiOF_2$, NbO_2F et TaO_2F ont été étudiées respectivement par Gutmann et Jack [48], Vorres et Donohue [49], Frevel et Rinn [50]. Elles sont du type ReO_3 (groupe spatial $Pm\,3m$). Chaque maille cubique contient une molécule. Les atomes d'oxygène et de fluor des oxyfluorures sont répartis au hasard dans le réseau des atomes non métalliques. Il est probable que les liaisons interatomiques ont un caractère partiellement ionique et partiellement covalent [48].

Les spectres de diffraction X de ces fluorures et oxyfluorures sont analogues à celui de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ (position et intensité des raies). De cette isotypie nous déduisons la structure probable de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ (*fig.* 18).

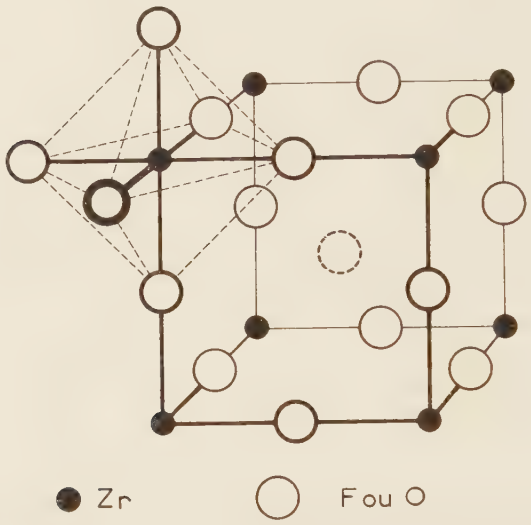

Fig. 18. — Structure cristalline de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$.

Les atomes d'oxygène et ceux de fluor seraient alors répartis statistiquement aux sommets d'octaèdres réguliers dont un atome de zirconium occuperait le centre. Les octaèdres seraient liés par leurs sommets. Enfin, contrairement aux fluorures de Mo et Ta et aux oxyfluorures de Ti, Nb et Ta, un cube sur trois comporterait un atome supplémentaire d'oxygène ou de fluor, inséré probablement au centre du cube. L'ensemble des atomes O et F constituerait un réseau cubique compact lacunaire. Les distances entre atomes les plus proches seraient :

Zr—Zr	3,99 Å	
Zr—X	1,995 Å	(avec X = O ou F)
X—X	2,82 Å	

Remarque. — L'insertion d'atomes supplémentaires F ou O, dans les oxyfluorures a déjà été signalée. Zachariasen [51] a montré que de tels

atomes stabilisent la phase quadratique XO_nF_{3-2n} ($0,7 < n < 1$), X = La, Y ou Pu.

— 2e *zone* $0,67 < c \leq 0,77$: Lorsque la composition varie de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ ($c = 0,67$) à $ZrO_{0,46}F_{3,08}$ ($c = 0,77$), la maille cubique se déforme (phase 4, *fig.* 17). Certaines raies du spectre de diffraction X de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ se divisent en trois; progressivement les raies apparues de chaque côté de la raie initiale, s'écartent et se renforcent. Quelques raies très faibles se manifestent en plus. Le spectre de $ZrO_{0,46}F_{3,08}$ a été indexé dans le système orthorhombique (tableau XVIII) en prenant pour paramètres : $a = 11,916 \neq 11,92$ Å, $b = 7,852 \neq 7,85$ Å, $c = 4,016 \neq 4,02$ Å. La densité, D = 4,16, correspond à 6 molécules par maille (densité calculée : 4,16). Les paramètres a et b de la phase orthorhombique sont approximativement des multiples du paramètre $a = 3,99$ Å de la phase cubique $ZrO_{0,67}F_{2,67}$: $\frac{a}{3} = 3,97$ Å, $\frac{b}{2} = 3,93$ Å. Le paramètre c en est très voisin. La maille orthorhombique est constituée par un assemblage de six cubes légèrement déformés. Bien que le nombre d'atomes par maille augmente, les cubes en se déformant se contractent : le volume

Tableau XVIII. — $ZrO_{0,46}F_{3,08}$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
ttf	6,56	6,557	1 1 0
TF	4,02	4,016	0 0 1
TF	3,97	3,972	3 0 0
TF	3,925	3,926	0 2 0
m	2,825	2,824	3 0 1
m	2,810	2,807	0 2 1
m	2,791	2,792	3 2 0
tf	2,394	2,396	2 3 0
f	2,292	2,295	3 2 1
ttf	2,193	2,193	0 3 1
ttf	2,156	2,156	1 3 1
f	2,008	2,008	0 0 2
m	1,986	1,986	0 4 0
f	1,963	1,963	6 0 0
ttf	1,819	1,817	5 2 1
f	1,791	1,792	3 0 2
		1,788	0 2 2
m	1,776	1,780	6 0 1
		1,772	6 2 0
f	1,760	1,763	0 4 1
		1,760	3 4 0
f	1,630	1,630	3 2 2
m	1,619	1,621	6 2 1
f	1,611	1,612	3 4 1

de la maille orthorhombique (376,16 Å^3) est inférieur au volume de six mailles cubiques (381,13 Å^3).

Dans tout l'intervalle de composition $0{,}67 < c \leq 0{,}77$, chaque maille orthorhombique contient 6 atomes Zr. Les atomes O et F sont répartis statistiquement, en particulier les atomes supplémentaires par rapport à ceux de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ doivent s'insérer au centre des cubes élémentaires.

La structure orthorhombique peut être observée pour la composition $Zr_{0,67}F_{2,67}$. Il suffit, après avoir chauffé à 750°C le mélange $ZrF_4 - ZrO_2$, de la refroidir en 2 h pour qu'apparaissent les raies supplémentaires très faibles. Cette structure résulte peut-être d'un arrangement ordonné des atomes O et F.

Remarque. — Le domaine de cette phase est limité par les compositions $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ ($2ZrF_4/ZrO_2$) et $ZrO_{0,50}F_{3,00}$ ($3ZrF_4/ZrO_2$) si elle est obtenue par fixation de ZrF_4 vapeur sur ZrO_2 (p. 38).

— 3^e *zone* $0{,}78 \leq c \leq 0{,}87$: Pour $0{,}77 < c < 0{,}78$, la structure se simplifie. Le spectre de diffraction X de $ZrO_{0,44}F_{3,12}$ ($c = 0{,}78$) a été indexé dans le système quadratique en prenant pour paramètres $a = 5{,}618 \neq 5{,}62$ Å et $c = 7{,}914 \neq 7{,}91$ Å (tableau XIX).

Tableau XIX. — $ZrO_{0,44}F_{3,12}$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å).	h k l.
tf	5,62	5,618	1 0 0
TF	3,96	3,973	1 1 0
		3,957	0 0 2
m	3,55	3,550	1 1 1
F	2,805	2,809	2 0 0
		2,804	1 1 2
f	2,645	2,647	2 0 1
		2,638	0 0 3
ttf	2,513	2,512	2 1 0
tf	2,288	2,291	2 0 2
ttf	2,123	2,121	2 1 2
m	1,979	1,986	2 2 0
		1,979	0 0 4
m	1,923	1,926	2 2 1
		1,923	2 0 3
f	1,873	1,873	3 0 0
		1,866	1 0 4
F	1,772	1,777	3 1 0
		1,775	2 2 2
		1,771	1 1 4
m	1,732	1,733	3 1 1
f	1,692	1,693	3 0 2
m	1,617	1,621	3 1 2
		1,618	2 0 4

La densité mesurée 4,18 correspond à 4 molécules par maille (densité calculée : 4,19). Quelques raies du spectre de $ZrO_{0,46}F_{3,18}$ se retrouvent dans celui de $ZrO_{0,44}F_{3,11}$. Des plans réticulaires se conservent donc quand la maille orthorhombique devient quadratique.

Lorsque c varie de 0,78 à 0,87 (phase 5, *fig.* 17) la maille quadratique se contracte légèrement. Pour la composition $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ ($c = 0,87$), les paramètres sont : $a \neq 5,603 \neq 5,60$ Å et $c = 7,894 \neq 7,89$ Å. La densité, $D = 4,33$, correspond à 4 molécules par maille (densité calculée : 4,34). Dans tout ce domaine, chaque maille contient 4 atomes Zr. La valeur du paramètre a, comprise entre 5,62 et 5,60 Å, est approximativement le double de la distance, 2,82 Å, séparant deux atomes O ou F dans $ZrO_{0,67}F_{2,67}$, et celle de $\frac{c}{a}$ est voisine de $\sqrt{2}$ (1,407 pour $ZrO_{0,44}F_{3,12}$, 1,409 pour $ZrO_{0,25}F_{3,50}$). Elles suggèrent que l'empilement compact et lacunaire des atomes O et F, mis en évidence dans $ZrO_{0,67}F_{2,67}$, se conserve dans la phase 4.

Remarque. — La composition de cette phase, obtenue par fixation de ZrF_4 vapeur sur ZrO_2 (p. 38) varie de $ZrO_{0,40}F_{3,20}$ ($4\,ZrF_4/ZrO_2$) à $ZrO_{0,34}F_{3,41}$ ($4,8\,ZrF_4/ZrO_2$). La thermolyse de $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$ sous azote sec vers 320°C fournit $ZrO_{0,25}Fi_{3,50}$ (p. 34).

— 4e *zone* $0,87 < c \leq 1$: Ce domaine correspond à un mélange de deux phases, 5 + 6 (*fig.* 17), en proportions variables : $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ ($c = 0,87$) et $ZrF_4\beta$ ($c = 1$) d'après l'analyse radiocristallographique, mais les spectres X Seeman-Bohlin par transmission manquent de sensibilité. Les variations de (D) ne peuvent pas mettre en évidence une éventuelle diffusion des atomes O et F, comme celle que nous pensons avoir observé pour $0 < c < 0,35$ et $0,43 < c < 0,67$. Le calcul et la détermination expérimentale montrant que la densité d'un mélange de deux composés, pour lesquels $0,67 \leq c \leq 1$, se conserve durant la chauffe : le tronçon d'hyperbole EF, homologue de (d_1) et (d_2), est pratiquement rectiligne.

La structure de $ZrF_4\beta$ monoclinique, est différente de celle des phases 3, 4 et 5. Mais $ZrF_4\alpha$, instable à 750°C, est quadratique et à un paramètre $a = 7,86$ Å voisin de celui $c = 7,89$ Å de $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ (p. 26).

Thermolyse des phases ZrO_xF_{4-2x}.

D'après Tananaev [42], la thermolyse de $ZrOF_2$ à 1100°C laisse un résidu de ZrO_2 :

$$2\,ZrOF_2 \rightarrow ZrO_2 + \nearrow ZrF_4.$$

Nous avons étudié la thermolyse sous courant d'azote des phases ZrO_xF_{4-2x}. Après 6 h à 500°C, on n'observe ni perte de poids, ni modi-

fications des spectres de diffraction X. La pyrolyse est nette à partir de 550°C : ZrF_4 éliminé se condense sur une paroi froide, il reste ZrO_2 monoclinique.

Les courbes thermogravimétriques représentant la perte de poids de $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ en fonction du temps et de la température — élevée de 12 ou de 150°C/h — ne présentent pas d'anomalie; les composés intermédiaires, décelés par diffraction X, ne se manifestent donc pas.

La stabilité des phases ZrO_xF_{4-2x} est fonction de la pression de vapeur de ZrF_4. Ces phases sont stables aux températures pour lesquelles celle-ci est négligeable. La vitesse de décomposition en fonction de la température, varie approximativement comme la pression de vapeur de ZrF_4.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Ce travail est une contribution à l'étude des composés fluorés du zirconium tétravalent.

La réalisation d'un appareil permettant d'opérer jusqu'à 900°C en milieu extrêmement corrosif — fluor, gaz fluorhydrique — et à l'abri de l'humidité est nécessaire.

L'analyse chimique, après mise au point du dosage de fluor en présence de zirconium, et l'analyse radiocristallographique sont utilisées pour l'examen des produits obtenus. Les thermolyses sont suivies par thermogravimétrie et aussi par étude diélectrique pour certains produits. La variation de la densité des oxyfluorures permet de recouper les résultats de l'analyse radiocristallographique. Les spectres de diffraction X Seeman-Bohlin ont permis de proposer une maille cristalline pour plusieurs des composés étudiés (tableau XX).

Tableau XX.

Phases.	Systèmes.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	Densité mesurée.	Densité calculée.	Z.
$ZrF_4.2NH_4F$.....	Orth.	13,44	11,64	7,72	–	2.65	2,65	8
$ZrF_4.NH_4F\alpha$.....	»	13,22	7,94	7,73	–	3,33	3,34	8
$ZrF_4.NH_4F\gamma$.....	Quad.	7,92	–	6,79	–	3,19	3,19	4
$FeF_3.NH_4F$.....	»	7,60	–	6,37	–	2,71	2,71	4
$ZrF_4\alpha$.....	»	7,86	–	7,68	–	4,1–4,2	4,10	7
$ZrF_4\beta$.....	Monocl.	11,78	9,94	7,71	126°09′	4,56	4,57	12
$Zr_3(OH)_2F_{10}$.....	Orth.	9,68	7,96	6,64	–	–	–	2
$ZrO_{0,67}F_{2,67}$.....	Cub.	3,99	–	–	–	3,99	3,99	1
$ZrO_{0,46}F_{3,08}$.....	Orth.	11,92	7,85	4,02	–	4,16	4,16	6
$ZrO_{0,44}F_{3,12}$.....	Quad.	5,62	–	7,91	–	4,18	4,19	4
$ZrO_{0,25}F_{3,50}$.....	»	5,60	–	7,89	–	4,33	4,34	4

I. La thermolyse ménagée de $ZrF_4.3NH_4F$, obtenu par action de NH_4F ou $NH_4F.HF$ sur ZrO_2, fournit des résultats nouveaux :

Une phase non stœchiométrique est mise en évidence. Son domaine s'étend de $ZrF_4.2NH_4F$ jusqu'à une composition limite, variable avec la température de thermolyse : $ZrF_4.1{,}7\ NH_4F$ à 200°C, $ZrF_4.1{,}4\ NH_4F$ à 140°C. Sa structure dépend des conditions de préparation. Elle est désordonnée si la thermolyse, effectuée à 200°C, est suivie d'un refroidissement rapide; la maille cristalline semble alors orthorhombique. Cette phase est ordonnée si le refroidissement est lent ou si la thermolyse est très ménagée.

$ZrF_4.NH_4F$, obtenu en poursuivant la thermolyse, s'est avéré dimorphe : γ quadratique et α orthorhombique. La formation de α nécessite la présence de Fe, Al ou Ga^{III}, en faible proportion. Cette variété se transforme irréversiblement en γ, au-dessus de 200°C, avec thermolyse partielle en $2ZrF_4.NH_4F$. Pour tenter d'expliquer le rôle de ces éléments étrangers dans la formation de α, la thermolyse de $FeF_3.3NH_4F$ et celle de $AlF_3.3NH_4F$ ont été étudiées. Les mailles cristallines de $FeF_3.NH_4F$ — déterminée à cette occasion — $AlF_3.NH_4F$ et $GaF_3.NH_4F$ sont différentes de celle de $ZrF_4.NH_4F$ α et γ. L'élément étranger est dispersé en solution solide dans le zirconium-fluorure d'ammonium; il contracte le réseau cristallin de $ZrF_4.3NH_4F$, simplifie celui de $ZrF_4.2NH_4F$ et modifie la structure de $ZrF_4.NH_4F$.

La thermolyse ménagée de $ZrF_4.NH_4F$ donne deux fluorures fugaces : $2ZrF_4.NH_4F$ et $3ZrF_4.NH_4F$, composés nouveaux.

Enfin, l'action de NH_4F sur ZrF_4, comprimés sous 10 t/cm², fournit $ZrF_4.3NH_4F$ et $ZrF_4.2NH_4F$ à froid, et $ZrF_4.NH_4F$ à 200°C.

II. Nous avons isolé une variété « amorphe » et trois variétés cristallisées de ZrF_4. La variété « amorphe », obtenue par action du fluor très dilué d'azote, sur $ZrCl_4$ en couche mince, est très hygroscopique.

La variété γ est préparée par thermolyse de $ZrF_4.NH_4F$ entre 200 et 380°C.

La variété α quadratique est obtenue par thermolyse entre 300 et 360°C de $ZrF_4.NH_4F$ α contenant Fe, Al ou Ga^{III}, par action ménagée du fluor sur $ZrCl_4$, ou par condensation de ZrF_4 vapeur sur une pa oi à 350°C au plus. Nous avons tenté d'expliquer la formation de la variété α dans ces différentes préparations par la présence de Fe, Al, Ga ou de vapeur d'eau.

La variété β, monoclinique, était connue. Elle apparaît dans toutes les préparations : thermolyse de $ZrF_4.NH_4F$, action du fluor sur Zr, $ZrCl_4$ ou ZrO_2, condensation de ZrF_4 vapeur, si la température est supérieure à 400°C. La thermolyse de $ZrF_4.H_2O$ sous azote sec et parfois celle de $ZrF_4.NH_4F$ γ la fournissent respectivement à 250 et 300°C. ZrF_4 α, γ et « amorphe » se transforment en β, à partir d'une température de 450

ou 500°C, suivant la variété. Les transformations inverses n'ont pas été observées.

III. Le trihydrate $ZrF_4.3H_2O$ est préparé par action de l'acide fluorhydrique dilué sur la zircone. Il donne, sous azote sec, $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$ à partir de 80°C, puis $ZrO_{0,25}F_{3,50}$ au-dessus de 200°C.

L'action de l'acide fluorhydrique en excès sur Zr et ZrO_2 fournit $ZrF_4.HF.4H_2O$. Sous azote sec, ce « fluorhydrate » perd de l'eau, pour donner $ZrF_4.HF.3H_2O$ puis $ZrF_4.HF.2H_2O$ dès 15°C, et $ZrF_4.H_2O$ au-dessus de 55°C. Ce dernier fournit $ZrF_4\beta$ sous courant de gaz fluorhydrique à 400°C; $ZrF_4\beta$ est accompagné d'oxyfluorures en faible proportion si l'on opère sous courant rapide d'azote sec entre 250 et 600°C.

Dans l'air humide, $ZrF_4.H_2O$ donne successivement, vers 150-170°C, $Zr(OH)_{0,15}F_{3,85}.0{,}8H_2O$ quadratique, $Zr_2(OH)_2F_{10}$ orthorhombique, puis $ZrOF_2$, et, au-dessus de 325°C, ZrO_2 monoclinique.

IV. L'action de ZrF_4, solide ou vapeur, sur ZrO_2 monoclinique, fournit quatre phases, dont trois non stœchiométriques.

La composition de la première varie de $ZrO_{1,30}F_{1,40}$ à $ZrO_{1,14}F_{1,72}$ à 750°C. Son domaine s'étend par abaissement de la température. On aboutit à $ZrO_{1,32}F_{1,37}$ à 650°C, à partir de mélange $ZrO_2 — ZrF_4$, et à $ZrOF_2$ par thermolyse à 300°C de $ZrF_4.H_2O$. Le système cristallin de cette phase n'a pas été déterminé, toutefois nous avons montré que le nombre des atomes de zirconium par maille diminue lorsque la proportion de fluor croît; au contraire, le nombre total des atomes de fluor et d'oxygène reste sensiblement constant.

La maille de $ZrO_{0,67}F_{2,67}$ est cubique simple.

Lorsque la proportion de fluor augmente une nouvelle phase apparaît. Sa maille orthorhombique est formée de six cubes, du type $ZrO_{0,67}F_{2,67}$, légèrement déformés.

Sans transition, à partir de la composition $ZrO_{0,44}F_{3,12}$ on obtient une phase quadratique dont le domaine s'étend jusqu'à la composition $ZrO_{0,25}F_{3,50}$.

Pour ces quatre phases nous avons suggéré ou mis en évidence une répartition statistique des atomes d'oxygène et de fluor. Ceux-ci jouant le même rôle dans la structure, ces composés sont des oxyfluorures. Dans les domaines biphasés nous pensons que les atomes d'oxygène et de fluor diffusent partiellement dans les deux phases.

Au total, ce travail apporte un ensemble de résultats nouveaux sur l'existence, la stabilité thermique et la symétrie cristalline d'une vingtaine de phases : fluorures et oxyfluorures de zirconium, zirconium-fluorures d'ammonium, hydrates et fluorhydrates de fluorure de zirconium.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] H. Sainte-Claire Deville, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. 49, 1857, p. 84.
[2] J. J. Berzélius, *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, t. 29, 1825, p. 337.
[3] M. C. Marignac, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. 60, 1860, p. 257.
[4] E. Chauvenet, *Ann. Chim.*, 9e série, t. 13, 1920, p. 59.
[5] P. Bouy, *Ann. Chim.*, 13e série, t. 4, 1959, p. 853.
[6] A. W. Henderson et K. B. Higbie, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 76, 1954, p. 5878.
[7] H. H. Willard et O. B. Winter, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 5e éd., 1933, p. 7.
[8] E. Rinck, *Bull. Soc. chim.*, 1948, p. 305.
[9] J. Fischer et H. Peisker, *Z. anal. chem.*, t. 95, 1933, p. 225.
[10] G. Starck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 70, 1911, p. 173.
[11] J. C. Hutter et P. Riabovol, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1027.
[12] E. B. R. Prideaux et E. C. Roper, *J. chem. Soc.*, 1926, p. 898.
[13] J. C. Warf, W. D. Cline et R. D. Tevebaugh, *Anal. Chem.*, t. 26, 1954, p. 342.
[14] C. D. Susano, J. C. White et J. E. Lee Jr, *Anal. Chem.*, t. 27, 1955, p. 453.
[15] A. Chrétien et B. Gaudreau, *C. R. Acad. Sc.*, t. 246, 1958, p. 2266.
[16] C. Decroly, D. Tytgat et J. Gérard, *Énergie nucléaire*, t. 1, 1957, p. 155,
[17] G. von Hevesy, J. A. Christiansen et V. Berglund, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 144, 1925, p. 69.
[18] H. M. Haendler, C. M. Wheeler Jr et D. W. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 74, 1952, p. 2352.
[19] W. Augustyn, M. Krysowski, A. Gutnikiewicz et K. Jarocka, *Przem. chem.*, t. 40, 1961, p. 206.
[20] *N. B. S.*, t. 6, 1956, circulaire 539; *A. S. T. M.*, 7-24.
[21] J. Déduit, *Ann. Chim.*, 13e série, t. 6, 1961, p. 163.
[22] H. Bode et G. Teufer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 283, 1956, p. 18.
[23] G. Mermant, Communication privée.
[24] C. Brosset, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 239, 1938, p. 301.
[25] F. M. Brewer, G. Garton et D. M. L. Goodgame, *J. inorg. nucl. Chem.*, t. 9, 1959, p. 56.
[26] A. Chrétien et B. Gaudreau, *C. R. Acad. Sc.*, t. 248, 1959, p. 2878.
[27] H. M. Haendler, S. F. Bartram, R. S. Becker, W. J. Bernard et S. W. Beckata, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 76, 1954, p. 2177.
[28] L. Hackspill, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, 1920, p. 254.
[29] K. A. Sense, M. J. Snyder et R. B. Filbert Jr, *J. phys. Chem.*, t. 58, 1954, p. 995.
[30] S. Cantor, R. F. Newton, W. R. Guines et F. F. Blankenship, *J. phys. Chem.*, t. 62, 1958, p. 96.
[31] G. E. R. Schulze, *Z. Krist.*, t. 89, 1934, p. 477.
[32] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, t. 2, 1949, p. 288.
[33] R. D. Burbank et F. N. Bensey Jr, *U. S. A. E. C.*, Report K. 1280, 1956.
[34] A. C. Larson, R. B. Roof Jr et Don T. Cromer, *Acta Crystallogr.*, t. 17, 1964 p. 555.
[35] R. W. M. d'Eye, J. P. Burden et E. A. Harper, *J. inorg. nucl. Chem.*, t. 2, 1956, p. 192.
[36] T. N. Waters, *J. inorg. nucl. Chem.*, t. 15, 1960, p. 320.
[37] L. Kolditz et A. Feltz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 310, 1961, p. 217.
[38] N. S. Nikolaev, Yu A. Buslaev et M. P. Gustyakova, *Zh. neorg. Khim.*, t. 7, 1962, p. 1685.

[39] O. N. Carlson, F. A. Schmidt et H. A. Wilhelm, *J. electrochem. Soc.*, t. 104, 1957, p. 51.
[40] A. G. Chapman et R. A. Woodriff, *U. S. A. E. C.*, IDO-14469, 1959.
[41] Yu. A. Buslaev, Yu E. Gorbunova et M. P. Gustyakova, *Izr. Akad. Nauk. S. S. R. Otd Khim. Nauk*, 1962, p. 195.
[42] I. V. Tananaev, N. S. Nikolaev et Yu A. Buslaev, *Zhur. neorg. Khim.*, t. 1, 1956, p. 974.
[43] B. Gaudreau, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 229.
[44] R. W. M. d'Eye, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 196.
[45] L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, t. A 114, 1927, p. 181.
[46] J. L. Williams et B. S. Weaver, *Progress Report*, I, AECD-3329-ORNL, Y-12, 1950.
[47] J. L. Williams, *Progress Report*, II, AECD-3335-ORNL, Y-12, 1951.
[48] V. Gutmann et K. H. Jack, *Acta Crystallogr.*, t. 4, 1951, p. 244.
[49] K. Vorres et J. Donohue, *Acta Crystallogr.*, t. 8, 1955, p. 25.
[50] L. K. Frevel et H. W. Rinn, *Acta Crystallogr.*, t. 9, 1956, p. 626.
[51] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, t. 4, 1951, p. 231.

(Manuscrit reçu le 12 octobre 1964.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Contribution de la Résonance magnétique nucléaire à la détermination des structures cristallines des composés minéraux

Vu et approuvé :

Paris, le 18 novembre 1964.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & Cie
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

167441-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, n° 1686.

Imprimé en France

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & Cie
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

167441-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, n° 1686.

Imprimé en France.